

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química

Wagner Augusto Fiel

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA ANÁLISES DE RESÍDUOS DE
INCÊNDIO UTILIZANDO EXTRAÇÃO POR SPME E DETERMINAÇÃO POR
GC/MS E GCXGC/Q-TOFMS/MS**

Belo Horizonte
2024

UFMG/ICEX/DQ. 1.626

D. 883

Wagner Augusto Fiel

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA ANÁLISES DE RESÍDUOS DE
INCÊNDIO UTILIZANDO EXTRAÇÃO POR SPME E DETERMINAÇÃO POR
GC/MS E GCXGC/Q-TOFMS/MS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Helvécio Costa
Menezes

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Zenilda de
Lourdes Cardeal

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

F452d
2024
T

Fiel, Wagner Augusto.
Desenvolvimento de métodos para análises de resíduos de incêndio utilizando extração por SPME e determinação por GC/MS e GCXGC/Q-TOFMS/MS [manuscrito] / Wagner Augusto Fiel. 2024.
125 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Helvécio Costa Menezes.
Coorientadora: Zenilda de Lourdes Cardeal.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.
Bibliografia: f. 110-117.
Apêndices: f. 118-125.

1. Química analítica – Teses. 2. Química legal – Teses. 3. Incêndios – Teses. 4. Planejamento experimental – Teses. 5. Quimiometria – Teses. 6. Líquidos inflamáveis – Teses. 7. Extração (Química) – Teses. 8. Preparação de amostra (Química) – Teses. 9. Cromatografia de gás – Teses. 10. Análise de componentes principais – Teses. I. Menezes, Helvécio Costa, Orientador. II. Cardeal, Zenilda de Lourdes, Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

UFMG
Programa de Pós-Graduação em Química
Departamento de Química - ICEX



"Desenvolvimento de Métodos para Análises de Resíduos de Incêndio Utilizando Extração por SPME e Determinação por GC/MS e GCXGC/Q-TOFMS/MS"

Wagner Augusto Fiel

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Helvécio Costa Menezes - Orientador
UFMG

Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal - Coorientadora
UFMG

Dr Ricardo Martins Duarte Byrro
PCMG

Profa. Mariana Ramos de Almeida
UFMG



Documento assinado eletronicamente por **Helvecio Costa Menezes, Professor do Magistério Superior**, em 18/10/2024, às 08:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Zenilda de Lourdes Cardeal, Professora do Magistério Superior**, em 18/10/2024, às 10:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Martins Duarte Byrro, Usuário Externo**, em 21/10/2024, às 15:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mariana Ramos de Almeida, Professora do Magistério Superior**, em 06/11/2024, às 20:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3647864** e o código CRC **E9B080B7**.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, eu gostaria de agradecer a Deus, que permitiu que concluísse mais uma etapa de minha vida. Ele nunca me abandonou nessa caminhada.

À minha mãe, Marta, expresso profunda gratidão e carinho, pois eu não conseguiria chegar aqui sem ela. Mãe solo, sempre lutou muito para que eu pudesse estudar e ter uma vida melhor. Sempre foi e continuará sendo a minha inspiração de humildade, fé, amor e esperança.

À minha irmã Vanessa e aos meus tios, Álvaro e Alberto (*in memoriam*), que sempre me apoiaram e ajudaram-me em todos os desafios que enfrentei em minha vida e contribuíram para ser o que sou hoje.

Aos meus orientadores, Helvécio e Zenilda, pelo imenso apoio e liberdade durante a minha trajetória no mestrado. Vocês me ensinaram muito e serei eternamente grato por isso.

Aos peritos da polícia civil Rogério Lordeiro e Yuri Machado, que me indicaram esse tema de estudo e sempre trouxeram ideias relevantes para complementá-lo. Desde o estágio, compartilhamos momentos felizes e vocês me apoiaram nos momentos difíceis. Vocês são também coorientadores desse trabalho.

Aos colegas do laboratório 171, em especial Jhonatan Bispo, Josimar Batista, Nathan Coelho e Nayara Fraga, pelos relevantes ensinamentos com relação à cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC), compartilhando boa parte do que vocês sabem comigo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro.

À Rede Mineira de Ciências Forenses (RMCF), à Rede Mineira de Cromatografia Avançada (RMCA) e à Polícia Civil de Minas Gerais (PCMG), pelo apoio com os insumos e equipamentos necessários para a condução desse projeto.

À pós-graduação do Departamento de Química, pelo excelente ensino e suporte para o desenvolvimento do trabalho.

À Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), minha segunda casa desde a graduação, pelo ensino de qualidade e pelo suporte que me tornaram um profissional melhor.

“Uma vida sem pensamento é totalmente possível, mas ela fracassa em fazer desabrochar sua própria essência – ela não é apenas sem sentido; ela não é totalmente viva. Homens que não pensam são como sonâmbulos.”

(Hannah Arendt, A Vida do Espírito)

RESUMO

As mudanças climáticas estão levando ao aumento das queimadas em várias partes do mundo, incluindo o Brasil. Assim, deverá crescer a demanda pela análise de resíduos de incêndio, com o objetivo de esclarecer a origem e as motivações, inclusive de incêndios criminosos, por meio da detecção de acelerantes de queima. Contudo, os resíduos de acelerantes contidos em destroços de incêndios podem apresentar desafios a sua correta identificação, provocados principalmente por acidificação, degradação microbiológica, intemperismo e efeito de matriz. Diante do desafio, o objetivo deste trabalho foi desenvolver método inovador, orientado por princípios da química verde, DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS para análises de resíduos de incêndio obtidos sob queima controlada com acelerantes líquidos. O desenvolvimento do método incluiu a otimização das condições cromatográficas e de extração. A otimização da ortogonalidade em GCxGC foi obtida pela injeção líquida de acelerantes de queima, sob análise dos seguintes fatores: taxa de aquecimento, fluxo de gás de arraste (hélio), temperatura do modulador, período de modulação, fluxo de jato frio e tempo de jato quente. A partir do planejamento fatorial, concluiu-se que os fatores estatisticamente significativos foram: taxa de aquecimento, período de modulação e temperatura do modulador. Otimizaram-se também as condições de extração por DI-SPME por planejamento fatorial. As amostras foram produzidas pela queima completa de papel (5,0 cm x 5,0 cm) dopado com uma mistura de gasolina e diesel. Devido à necessidade de aumentar a vida útil da fibra para SPME, foi desenvolvido pela primeira vez um dispositivo de Teflon, utilizado dentro do frasco durante a extração. Foram estatisticamente significativos: tempo de extração (45 min) e dessorção (10 min), temperatura de extração (80°C) e dessorção (270°C), além do modificador (acetato de etila). Por fim, avaliaram-se as seguintes figuras de mérito: faixa linear, limites de detecção e quantificação, repetibilidade e precisão intermediária para os alcanos lineares C14-C18, presentes em acelerantes de queima derivados de petróleo. O método apresentou baixos LODs, na faixa 2,9 – 28,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, boa repetibilidade, na faixa 6,8% - 25,4%, e precisão intermediária na faixa 12,0% – 20,8%. Além disso, o método desenvolvido tem potencial de automação e miniaturização.

Palavras-chave: química forense; acelerantes de queima; protetor de fibra SPME; planejamento de experimentos; quimiometria.

ABSTRACT

Climate change is leading to an increase in fires in various parts of the world, including Brazil. As a result, the demand for fire debris analysis is expected to grow, with the aim of clarifying the origin and motivations, including arson, through the detection of burning accelerants. However, the residues of accelerants contained in fire debris can present challenges to their correct identification, caused mainly by acidification, microbiological degradation, weathering and matrix effect. Faced with this challenge, the aim of this work was to develop an innovative method, guided by the principles of green chemistry, DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS for analyzing fire debris obtained under controlled burning with liquid accelerants. The development of the method included the optimization of chromatographic and extraction conditions. Optimization of orthogonality in GCxGC was achieved by liquid injection of burning accelerants, under analysis of the following factors: heating rate, carrier gas flow (helium), modulator temperature, modulation period, cold jet flow and hot jet time. From the Factorial Design, it was concluded that the statistically significant factors were: heating rate, modulation period and modulator temperature. The DI-SPME extraction conditions were also optimized using Factorial Design. The samples were produced by completely burning paper (5,0 cm x 5,0 cm) doped with a mixture of gasoline and diesel. Due to the need to increase the useful life of the fiber for SPME, a Teflon device was developed for the first time and used inside the vial during extraction. The following were statistically significant: extraction time (45 min) and desorption time (10 min), extraction temperature (80°C) and desorption temperature (270°C), as well as the modifier (ethyl acetate). Finally, the following figures of merit were evaluated: linear range, detection and quantification limits, precision and reproducibility for linear alkanes C14-C18, present in petroleum-based burning accelerants. The method showed low LODs, in the range 2.9 - 28.3 $\mu\text{g L}^{-1}$, good repeatability, in the range 6.8% - 25.4% and intermediate precision in the range 12.0% - 20.8%. In addition, the method developed has the potential for automation and miniaturization.

Keywords: forensic chemistry; burning accelerants; SPME fiber protector; design of experiments; chemometrics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Notícias de incêndios estruturais no Brasil no período 2012-2023.....	24
Figura 2: Notícias de incêndios estruturais no Brasil por tipo de ocupação no período 2012-2023.	25
Figura 3: Focos de incêndios no Brasil detectados via satélite no período 1998-out/2024.	26
Figura 4: Número de incêndios por bioma no Brasil no período 1998-out/2024.....	27
Figura 5: Diagrama ilustrativo dos limites de inflamabilidade em uma mistura combustível gasoso (gás) e ar atmosférico.	29
Figura 6: Exemplos de (a) fogo flamejante e (b) fogo latente.	31
Figura 7: Fluxograma de obtenção das frações comerciais do óleo cru.	35
Figura 8: Representação dos dois modos de extração SPME (a) imersão direta e (b) headspace.	37
Figura 9: Diagrama esquemático de um cromatógrafo a gás bidimensional (GCxGC)	43
Figura 10: Diagrama esquemático do funcionamento do sistema de modulação de dois estágios.	45
Figura 11: Diagrama esquemático ilustrando o processo de obtenção da separação em GCxGC.	46
Figura 12: Diagrama de cores de amostra de resíduo de incêndio florestal.....	49
Figura 13: Primeira versão do dispositivo protetor de fibra SPME.	59
Figura 14: Segunda versão do dispositivo protetor de fibra SPME.	60
Figura 15: Representação gráfica dos princípios das Equações Asterisco.	64
Figura 16: Cromatograma full scan referente à injeção líquida em GC/qMS - ensaio 3 - gasolina.....	69
Figura 17: Gráfico de superfície de resposta do modelo CCD - gasolina.....	70
Figura 18: Cromatograma full scan referente à injeção líquida em GC/qMS - ensaio 5 - diesel.....	71
Figura 19: Gráfico de superfície de resposta do modelo CCD - diesel.....	73
Figura 20: Gráficos de intervalos de confiança da resolução média (2 min – 6 min) no cromatograma.	73
Figura 21: Cromatograma full scan referente ao método HS-SPME-GC/qMS - ensaio 3.	76

Figura 22: Gráfico de Pareto para o método HS-SPME-GC/qMS para resíduos de incêndio.	77
Figura 23: Gráfico de contrastes para o método HS-SPME-GC/qMS para resíduos de incêndio.	78
Figura 24: Comparação entre capacidade de extração entre fibras SPME em análise de resíduos de incêndio.	80
Figura 25: Resultados de análise AGREE para o método HS-SPME-GC/qMS com escala de cores, de acordo com Pena-Pereira et al. (2020) ⁶⁵	81
Figura 26: Cromatograma full scan referente ao ensaio 8 dos experimentos de DI-SPME-GC/qMS para resíduos de incêndio.	84
Figura 27: Gráfico de Pareto dos contrastes padronizados na análise para DI-SPME-GC/qMS.	84
Figura 28: Gráfico de contrastes para a DI-SPME-GC/qMS para resíduos de incêndio.	85
Figura 29: Resultados de análise AGREE para o método DI-SPME-GC/qMS com escala de cores, de acordo com Pena-Pereira et al. (2020) ⁶⁵	87
Figura 30: Resultados de análise AGREE para o método de Whitehead et al. (2022) ⁸⁴ com escala de cores, de acordo com Pena-Pereira et al. (2020) ⁶⁵	88
Figura 31: Comparação entre as áreas de pico normalizadas na extração por HS-SPME-GC/qMS e DI-SPME-GC/qMS para resíduos de incêndio.	88
Figura 32: Diagrama de cores full scan referente ao método injeção líquida em GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 8.	91
Figura 33: Gráfico normal de efeitos padronizados em GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.	91
Figura 34: Gráfico de Pareto dos contrastes padronizados na análise em GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.	93
Figura 35: Gráfico de contrastes no método GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.	94
Figura 36: Gráfico de variância explicada dos dados por autovalor em DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.	96
Figura 37: Gráfico de escores tridimensional (PC1xPC2xPC3) a partir da análise das queimas realizadas.	97
Figura 38: Dendrograma dos resíduos de incêndio com diferentes acelerantes.	101

Figura 39: Mapa de calor relativo à correlação de Pearson para resíduos de incêndio.	103
Figura 40: Diagrama de cores adaptado ressaltando alguns grupos de compostos presentes na análise da queima papel + diesel por DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS.	104
Figura 41: Gráfico resíduos x valor ajustado (calculado) do modelo CCD-Gasolina.	118
Figura 42: Gráfico resíduos x ordem de observação do modelo CCD-Gasolina. ...	118
Figura 43: Gráfico resíduos x valor ajustado (calculado) do modelo CCD-Diesel.	119
Figura 44: Gráfico resíduos x ordem de observação do modelo CCD-Diesel.	119
Figura 45: Cromatograma full scan referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 1.	120
Figura 46: Cromatograma full scan referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 2.	120
Figura 47: Cromatograma full scan referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 3.	120
Figura 48: Cromatograma full scan referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 4.	120
Figura 49: Cromatograma full scan referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 5.	121
Figura 50: Cromatograma full scan referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 6.	121
Figura 51: Cromatograma full scan referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 7.	121
Figura 52: Cromatograma full scan referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 9.	121
Figura 53: Diagrama de cores full scan referente à queima papel + aguarrás em DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 1.	122
Figura 54: Diagrama de cores full scan referente à queima papel + aguarrás no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 2.	122
Figura 55: Diagrama de cores full scan referente à queima papel + aguarrás no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 3.	122

Figura 56: Diagrama de cores full scan referente à queima papel + diesel no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 1.	123
Figura 57: Diagrama de cores full scan referente à queima papel + diesel no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 2.	123
Figura 58: Diagrama de cores full scan referente à queima papel + diesel no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 3.	123
Figura 59: Diagrama de cores full scan referente à queima papel + gasolina no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 1.	124
Figura 60: Diagrama de cores full scan referente à queima papel + gasolina no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 2.	124
Figura 61: Diagrama de cores full scan referente à queima papel + gasolina no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 3.	124
Figura 62: Diagrama de cores full scan referente à queima papel + thinner no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 1.	125
Figura 63: Diagrama de cores full scan referente à queima papel + thinner no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 2.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições operacionais constantes do GC/qMS.....	53
Tabela 2: Fatores e seus respectivos níveis avaliados no planejamento CCD para gasolina.	53
Tabela 3: Ensaios realizados no planejamento CCD para gasolina, com os níveis codificados.	54
Tabela 4: Condições experimentais avaliadas nos experimentos de HS-SPME.	56
Tabela 5: Níveis codificados dos fatores avaliados nos experimentos de HS-SPME.	56
Tabela 6: Contrastes avaliados no planejamento fatorial fracionário para HS-SPME.	56
Tabela 7: Condições experimentais avaliadas nos experimentos de DI-SPME.....	58
Tabela 8: Níveis codificados dos fatores avaliados nos experimentos de DI-SPME.	58
Tabela 9: Contrastes avaliados no planejamento fatorial fracionário para DI-SPME-GC/qMS.....	58
Tabela 10: Condições operacionais constantes do GCxGC/QTOFMS/MS.	61
Tabela 11: Condições experimentais avaliadas nos experimentos de injeção líquida em GCxGC/QTOFMS/MS.	61
Tabela 12: Níveis codificados dos fatores avaliados nos experimentos em GCxGC.	62
Tabela 13: Contrastes no planejamento fatorial fracionário em GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.	62
Tabela 14: Resolução média para cada ensaio no planejamento CCD - gasolina. ..	68
Tabela 15: ANOVA do modelo CCD - gasolina.	69
Tabela 16: Resolução média entre picos no planejamento CCD - diesel.	71
Tabela 17: ANOVA do modelo CCD - diesel.	72
Tabela 18: Condições otimizadas do método para GC/qMS.	74
Tabela 19: Intensidade de sinal média em ensaios de resíduos de incêndio em HS-SPME-GC/qMS.	76
Tabela 20: Condições experimentais otimizadas para o método HS-SPME.	77
Tabela 21: Intensidade média para ensaios de resíduos de incêndio em DI-SPME-GC/qMS.....	83

Tabela 22: Condições experimentais otimizadas para o método DI-SPME.....	85
Tabela 23: Comparação das condições do método de extração de resíduos de incêndio.	86
Tabela 24: Resolução média normalizada para ensaios de resíduos de incêndio em GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.	90
Tabela 25: Condições experimentais otimizadas do método para GCxGC/QTOFMS/MS.	90
Tabela 26: Valor de ortogonalidade para ensaios em GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.	93
Tabela 27: Compostos característicos da queima com cada acelerante.	98
Tabela 28: Faixa linear e coeficiente de determinação do método para GCxGC/Q-TOFMS/MS.	105
Tabela 29: Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do método para GCxGC/Q-TOFMS/MS.	106
Tabela 30: Precisão e reprodutibilidade do método para GCxGC/Q-TOFMS/MS. .	107
Tabela 31: Seletividade do método para GCxGC/Q-TOFMS/MS.	107
Tabela 32: Análise de resíduos para o modelo CCD-Gasolina com $\alpha = 5\%$, $n = 11$, $\beta_n = 5^*$	118
Tabela 33: Análise de resíduos para o modelo CCD-Diesel com $\alpha = 5\%$ $n = 11$, $\beta_n = 5^*$	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D-GC – cromatografia gasosa unidimensional (*one-dimensional gas chromatography*);

ACS – tiras de carvão ativado (*Activated Carbon Strips*);

ASTM – Sociedade Americana para Testagem e Materiais (*American Society for Testing and Materials*);

CAR – carboxen;

CCD – planejamento composto central (*central composite design*);

C_n – alcanos lineares com “n” átomos de carbono;

DI-SPME - microextração em fase sólida em modo imersão direta (*solid-phase microextraction in direction immersion mode*);

DVB – divinilbenzeno;

GC/IMS – cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas de mobilidade iônica (*gas chromatography with ion mobility spectrometry detection*);

GC/qMS – cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas tipo quadrupolo (*gas chromatography with quadrupole mass spectrometry detection*);

GCxGC/Q-TOFMS/MS – cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detecção por espectrometria de massas tandem quadrupolo/tempo-de-voo (*comprehensive two-dimensional gas chromatography with tandem quadrupole/time-of-flight mass spectrometry*);

HCA – análise por agrupamentos hierárquicos (*hierarchical cluster analysis*);

HS-SPME – microextração em fase sólida em modo headspace (*solid-phase microextraction in headspace mode*);

MTBE - metil-terc-butil-éter;

PCA – análise por componentes principais (*principal component analysis*);

PDMS – polidimetilsiloxano;

PP – polipropileno;

SPME – microextração em fase sólida (*solid-phase microextraction*);

SVD – decomposição em valores singulares (*singular value decomposition*);

TIC – cromatograma de íons totais (*total ion chromatogram*).

TIS – espectro de íons totais (*total ion spectrum*);

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	20
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivo geral	22
2.2. Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. Incêndios.....	23
3.1.1. Incêndios estruturais.....	23
3.1.2. Incêndios ambientais	25
3.2. Química do fogo	27
3.3. Combustível	28
3.3.1. Pressão de vapor.....	28
3.3.2. Densidade de vapor.....	28
3.3.3. Limites de inflamabilidade.....	29
3.4. Dinâmica do incêndio	29
3.4.1. Estágio inicial.....	29
3.4.2. Estágio de queima livre	30
3.4.3. Estágio de <i>flashover</i>	30
3.4.4. Estágio de decaimento	30
3.5. Análise de resíduos de incêndio.....	31
3.6. Classificação de acordo com a norma ASTM	32
3.6.1. Gasolina.....	32
3.6.2. Destilados de petróleo	33
3.6.3. Produtos isoparafínicos	33
3.6.4. Produtos aromáticos.....	33
3.6.5. Produtos naftênicos-parafínicos	33
3.6.6. Produtos alcanos normais	34

3.6.7.	Solventes oxigenados.....	34
3.6.8.	Outros.....	34
3.7.	Preparo de amostras de resíduos de incêndio.....	35
3.7.1.	Concentração em <i>headspace</i> passivo com carvão ativado.....	36
3.7.2.	Concentração em <i>headspace</i> passivo por microextração em fase sólida.....	36
3.8.	Desafios em análises de resíduos de incêndio	38
3.8.1.	Degradação microbiológica	38
3.8.2.	Alteração química	39
3.8.3.	Efeito de matriz.....	40
3.8.4.	Intemperismo	41
3.9.	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC)	42
3.9.1.	1D-GC <i>versus</i> GCxGC	42
3.9.2.	Modulação	44
3.9.3.	Ortogonalidade	46
3.9.4.	Estruturação	48
3.10.	Enfrentamento aos desafios em análise de resíduos de incêndio	49
4.	METODOLOGIA.....	50
4.1.	Materiais e métodos.....	50
4.1.1.	Insumos e equipamentos.....	50
4.1.2.	Soluções e reagentes	51
4.1.3.	Softwares.....	52
4.2.	Procedimentos	52
4.2.1.	Otimização da resolução para cromatografia unidimensional.....	52
4.2.2.	Procedimento de queima e extração por HS-SPME.....	55
4.2.3.	Análise de resíduos de incêndio por DI-SPME	57
4.2.4.	Protetor de fibra para análises DI-SPME	59

4.2.5.	Triagem dos fatores que afetam a resolução em GCxGC	60
4.2.6.	Análises quimiométricas	64
4.2.7.	Validação do método DI-SPME-GCxGC/TOFMS/MS.....	66
4.2.8.	Avaliação da sustentabilidade dos métodos	67
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1.	Otimização da resolução cromatográfica 1D-GC	68
5.1.1.	Otimização para gasolina	68
5.1.2.	Otimização para o diesel	71
5.1.3.	Início do cromatograma	73
5.1.4.	Programa cromatográfico completo	74
5.2.	Queima de matriz com acelerante e análise por HS-SPME	75
5.2.1.	Triagem dos fatores que afetam a extração por HS-SPME	75
5.2.2.	Comparação do método HS-SPME-GC/qMS com a literatura.....	78
5.2.3.	Comparação entre tipos de fibras SPME	79
5.2.4.	Aplicação de conceitos de química verde ao método HS-SPME- GC/qMS.....	81
5.3.	Análise de resíduos de incêndio por DI-SPME	82
5.3.1.	Triagem dos fatores que afetam a extração por HS-SPME	82
5.3.2.	Comparação do método DI-SPME-GC/qMS com a literatura.....	85
5.3.3.	Aplicação de conceitos de química verde ao método DI-SPME- GCxGC/Q-TOFMS/MS	87
5.4.	Comparação entre extração por HS-SPME e DI-SPME	88
5.5.	Desenvolvimento de método para GCxGC	89
5.5.1.	Triagem dos fatores que afetam a resolução em GCxGC	89
5.5.2.	Triagem dos valores que afetam a ortogonalidade em GCxGC	92
5.5.3.	Comparação do método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS com a literatura.....	94

5.6. Comparação entre os métodos 1D-GC e GCxGC	95
5.7. Análises quimiométricas	96
5.7.1. Análise por Componentes Principais (PCA)	96
5.7.2. Análise por Agrupamentos Hierárquicos	101
5.7.3. Análise por Correlação de Pearson	102
5.8. Estruturação	103
5.9. Validação do método para DI-SPME-GCxGC/TOFMS/MS	105
5.9.1. Linearidade	105
5.9.2. Limites de detecção e quantificação	105
5.9.3. Repetibilidade e precisão intermediária	107
5.9.4. Seletividade	107
6. CONCLUSÃO	108
REFERÊNCIAS	110
APÊNDICE A – Avaliação estatística dos resultados e cromatogramas	118
A.1. Modelo CCD para gasolina	118
A.2. Modelo CCD para o diesel	119
A.3. Cromatogramas obtidos por DI-SPME	120
A.4. Diagramas de cores obtidos para injeção DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS	122

1. INTRODUÇÃO

Ao observar as notícias relacionadas ao clima nos últimos anos, algo que tem chamado a atenção é o aumento da ocorrência de queimadas em diversos biomas, tais como a Amazônia, o Pantanal e o Cerrado. Boa parte dos focos de incêndio tem por objetivo a limpeza de áreas para expansão da agropecuária, de acordo com o Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia (IPAM)³². Alguns dos efeitos mais notados é a piora da qualidade do ar até em regiões distantes do foco do incêndio, além da perda de biodiversidade, o que agrava os efeitos das mudanças climáticas²⁸. Por outro lado, incêndios em locais habitados nas regiões urbanas também podem levar a perdas econômicas e humanas³⁹.

Uma das formas de enfrentar o problema é tomar conhecimento sobre as características de incêndios no Brasil, a fim de se planejar estratégias mais eficazes de prevenção e combate. Alguns Corpos de Bombeiros estaduais costumam divulgar os dados relacionados aos danos estruturais e perdas de vidas relacionadas aos incêndios, mas não existe um compilado nacional desses dados. Uma exceção é o Instituto Sprinkler Brasil, que divulga o cenário de incêndios estruturais no país a partir de dados obtidos de fontes jornalísticas³⁹, o Instituto Nacional de Pesquisas espaciais (INPE)³⁸, além do Projeto MapBiomas⁵⁰, que divulgam informações acerca dos incêndios em diversos biomas brasileiros.

Para que essas ocorrências possam ser devidamente esclarecidas, é necessário isolar o local do ocorrido para a análise da perícia criminal. Os objetivos dessa análise serão identificar, entre outras coisas, as origens e a causa do incêndio, esclarecendo se o incêndio foi natural, acidental ou intencional^{25,74}. Essa etapa é importante para que sejam tomadas as devidas providências criminais nos dois últimos casos, de acordo com o Código Penal Brasileiro, de 1941¹⁹.

Contudo, o local do crime apresenta dificuldades que tornam essa área uma das mais desafiadoras dentro da perícia criminal. O local de incêndio é fortemente deteriorado devido às altas temperaturas que as chamas alcançam, aos esforços de combate às chamas por bombeiros e voluntários e à degradação microbiológica posterior ao incêndio^{25,74}.

Ao chegar ao local, os peritos devem isolar todo o ambiente, buscando pistas que possam levar às origens e aos indícios de intencionalidade do incêndio, tal como

resíduos de recipientes incendiários. Nesse ínterim, a coleta de amostras do local é importante, a fim de se proceder análises químicas para a identificação de acelerantes de queima, produtos adicionados com o objetivo de iniciar ou facilitar a propagação das chamas. Geralmente, as amostras costumam estar bastante degradadas, o que pode dificultar os esforços de análise^{25,74}.

Por sua vez, os laboratórios de análise química devem estar preparados para analisar esses resíduos, com objetivo de atestar a presença ou não de acelerantes, prova robusta, mas não única, de intencionalidade do incêndio. Atualmente, a técnica mais utilizada é a cromatografia gasosa, com inúmeras técnicas de amostragem que podem ser insuficientes para a demanda. Devido às possíveis degradações térmica e microbiológica da amostra, os resíduos de líquidos inflamáveis estarão em quantidades pequenas e intemperizados. O substrato da amostra pode apresentar compostos que também estão presentes nos acelerantes de queima, o que pode levar a um caso de falso-positivo^{25,74}.

Diante desse quadro, as técnicas disponíveis para tal tarefa devem estar em linha com os avanços em química analítica, em que há o desenvolvimento de metodologias cada vez mais sensíveis e seletivas. Um exemplo claro está no uso da microextração em fase sólida (*Solid-Phase Microextraction – SPME*) para amostragem e análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC). Nesse sentido, o objetivo desse trabalho foi desenvolver metodologias que utilizem a técnica SPME, em conjunto com a análise por GC/MS e GCxGC/QTOFMS/MS para análise de acelerantes de queima líquidos presentes em resíduos de incêndio.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolver método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS para análises de resíduos de incêndio obtidos sob queima controlada com acelerantes líquidos.

2.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver método GC/MS para análise dos resíduos de incêndios;
- Otimizar método HS-SPME para extração de resíduos de incêndios obtidos sob queima controlada com acelerantes líquidos;
- Otimizar método DI-SPME para extração de resíduos de incêndios obtidos com a queima controlada com acelerantes líquidos;
- Desenvolver um dispositivo protetor de fibra SPME para extrações de resíduos de incêndio no modo imersão direta;
- Desenvolver método GCxGC/Q-TOFMS/MS para análise *target* e *untarget* dos resíduos de incêndios;
- Aplicar ferramentas quimiométricas no tratamento dos dados de análises cromatográficas, para obter similaridades e diferenças entre as queimas com diferentes tipos de acelerantes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Incêndios

Incêndios são eventos provocados pelo espalhamento de chamas de forma rápida, levando a grandes prejuízos para a sociedade, sejam eles econômicos, materiais ou, o que é mais grave, humanos. As causas de incêndio podem ser enquadradas em três categorias^{25,71,74}:

- Incêndios naturais: quando algum fenômeno da natureza provoca o início das chamas. Exemplo: relâmpago que atinge vegetação seca, o que dá início aos incêndios florestais;
- Incêndios acidentais: causados por ação humana sem intencionalidade. Exemplo: curto-circuito por mal acondicionamento de fiação elétrica, o que leva a um incêndio residencial ou comercial;
- Incêndios intencionais: provocado por ação humana com determinado objetivo. Dentre as motivações para os incendiários, podem-se considerar vantagem financeira, vingança, violenta emoção, ocultação de crimes ou vandalismo. Exemplo: criminoso incendeia patrimônio alheio por motivo de vingança;

Nos casos de incêndios em que houver a identificação do responsável, ocorrerá a responsabilização de acordo como o Código Penal¹⁹, artigo 250, capítulo I “Dos Crimes de Perigo Comum”, por “causar incêndio, expondo a perigo a vida, a integridade física ou o patrimônio de outrem”, com pena de reclusão de 3 a 6 anos e multa. Ressaltam-se que há condutas que aumentam a pena, como provocar incêndio com objetivos pecuniários, ocasionar lesões corporais e mortes, assim como redução de pena, em casos de incêndios considerados culposos.

Apesar da necessidade de se conhecer o panorama de incêndios no Brasil, com o propósito de melhorar e expandir os trabalhos de investigação, otimizar práticas e processos para mitigar riscos de danos, existem poucos dados disponíveis sobre o tema, principalmente para os incêndios estruturais.

3.1.1. Incêndios estruturais

Incêndios estruturais são aqueles que atingem áreas construídas tais como: casas, prédios, estabelecimentos comerciais, depósitos, etc. Existem poucos dados disponíveis sobre esse tipo de incêndio no Brasil. Uma exceção é o Instituto Sprinkler Brasil (ISB)³⁹, organização sem fins lucrativos voltada para divulgação de estatísticas

e conscientização sobre incêndios estruturais, que reúne alguns dados relacionados sobre o tema no país.

Segundo dados publicados pela instituição, houve um aumento de 317% no número de ocorrências de incêndios estruturais ao comparar os dados de 2018 e 2023, com aumento de 8,9% de 2023 em relação a 2022. Esse aumento pode estar relacionado com a negligência, erros de implementação e manutenção do sistema de prevenção e combate aos incêndios no Brasil. Contudo, esses números são subestimados e, provavelmente, correspondem a 3% do número real de incêndios, segundo a própria organização. Na Figura 1, abaixo, é possível visualizar as ocorrências de incêndios estruturais desde 2012 e o aumento observado a partir de 2018³⁹.

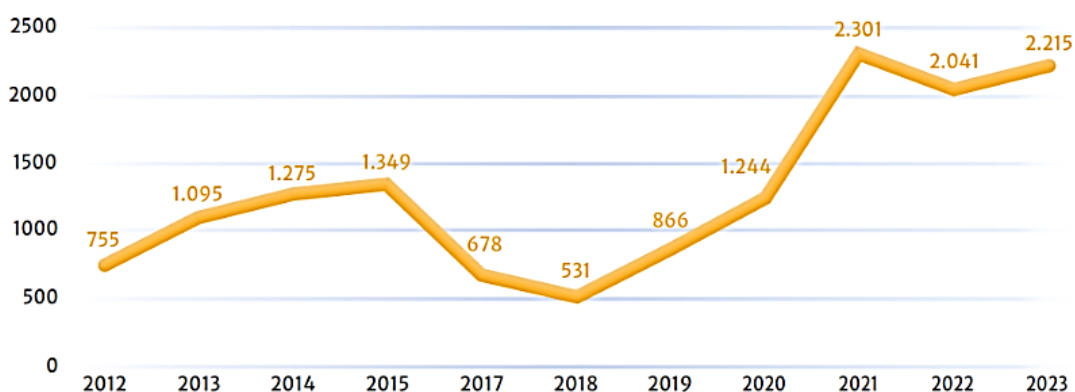


Figura 1: Notícias de incêndios estruturais no Brasil no período 2012-2023.
Fonte: Instituto Sprinkler Brasil (2024)³⁹.

Ao observar os dados por tipo de construção, os que mais sofrem com incêndios são estabelecimentos comerciais e depósitos, conforme pode ser visto na Figura 2, abaixo. Segundo o ISB, é necessária maior conscientização dos proprietários sobre a necessidade de implantação de melhores sistemas de prevenção e combate a incêndios em seus empreendimentos.

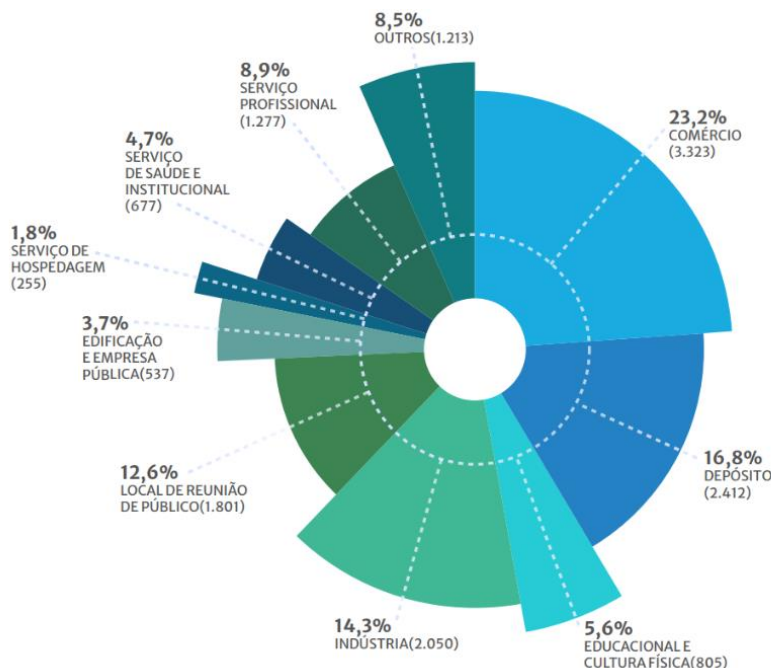


Figura 2: Notícias de incêndios estruturais no Brasil por tipo de ocupação no período 2012-2023.
Fonte: Instituto Sprinkler Brasil (2024)³⁹.

No Brasil, como a legislação sobre prevenção e combate a incêndios é atribuição de cada estado, esses dados devem servir como alerta para que o Poder Público haja com maior efetividade, principalmente por meio de fiscalização mais eficaz de construções. Por outro lado, a falta de divulgação dos dados relativos ao combate a incêndios pelos Corpos de Bombeiros estaduais dificulta a conscientização sobre o problema e a necessidade de mudança, tanto no âmbito estadual quanto federal³⁹.

3.1.2. Incêndios ambientais

Enquanto para incêndios estruturais há poucas informações disponibilizadas, existem dados mais precisos sobre o panorama de incêndios que atingem os diversos biomas brasileiros, como a Amazônia, o Pantanal e o Cerrado. Esses dados são coletados e disponibilizados por meio de monitoramento via satélite, realizado tanto pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)³⁸, instituto ligado ao governo federal, quanto pelo projeto MapBiomas⁵⁰, criado pela Organização Não Governamental (ONG) Observatório do Clima, com colaboração de universidades, outras ONGs e empresas de tecnologia.

Sob essa perspectiva, na Figura 3, a seguir, é possível visualizar o número de focos ativos de incêndios no Brasil desde 1998. Nos últimos anos, havia uma tendência de estabilidade, o que provavelmente deverá ser alterado devido ao ano de 2024, em que houve recordes de incêndios no país. Segundo os dados do INPE, até o mês de

outubro de 2024, o Brasil apresentou aumento de 21,5% no número de focos em relação a todo o ano de 2023, especialmente devido aos incêndios florestais, o que desperta um alerta sobre esse problema no Brasil³⁸. De acordo com o MapBiomias, em cerca de 65% das áreas analisadas, houve mais do que uma queima considerando dados desde 1985, o que pode levar a uma degradação irreversível de diversas áreas pelo país⁵⁰.

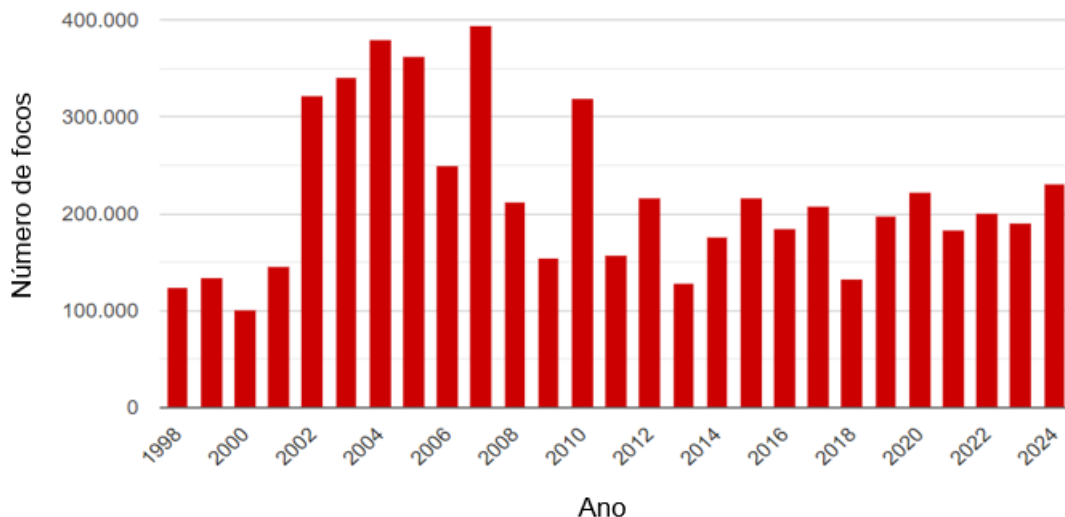


Figura 3: Focos de incêndios no Brasil detectados via satélite no período 1998-out/2024.
Fonte: INPE (2024)³⁸.

De acordo com Instituto de Pesquisa Ambiental da Amazônia (IPAM)³², a maior parte dos incêndios que atingem os biomas no Brasil é decorrente do manejo e limpeza da pastagem para o avanço da agropecuária. Em muitos casos, ocorre a perda do controle do fogo, provocando incêndios que se espalham por enormes áreas e causam danos estruturais, ambientais e de perdas de vidas. Na Figura 4, é possível observar a quantidade de focos de incêndios por bioma, com destaque para os biomas mais atingidos, a Amazônia e o Cerrado. Com relação a focos de incêndio, o bioma mais atingido é a Amazônia³⁸. Já com relação à área degradada, segundo o MapBiomias, o bioma mais atingido é o Cerrado (88,5 mi de hectares queimados), seguido pela Amazônia (82,6 mi de hectares queimados)⁵⁰. Nesses casos, é necessário maior conscientização das pessoas sobre o perigo desse tipo de prática, inclusive por meio de maior fiscalização e responsabilização pelo Poder Público.

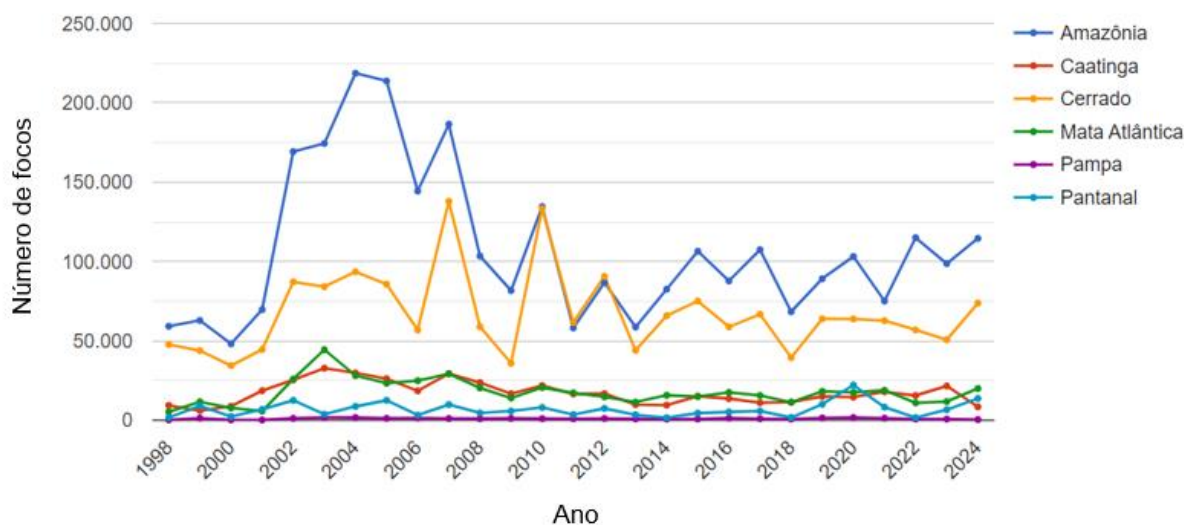
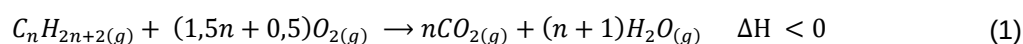


Figura 4: Número de incêndios por bioma no Brasil no período 1998-out/2024.
Fonte: INPE (2024).

3.2. Química do fogo

Segundo DEHAAN e ICOVE (2012)²⁵, fogo pode ser definido como uma reação de oxirredução rápida, com evolução de luz e calor. Para a ocorrência do fenômeno, são necessários quatro parâmetros: fonte de ignição, comburente (majoritariamente o gás oxigênio), combustível e reação em cadeia, cujo conjunto denomina-se tetraedro do fogo. Inicialmente, considerava-se apenas os três primeiros e o conjunto chamava-se triângulo do fogo, mas mudou-se o entendimento⁷¹.

Um dos principais responsáveis pelo fogo, os combustíveis, tornam-se inflamáveis, salvo algumas exceções, quando estão na fase gasosa, em uma mistura com o oxigênio do ar, que atua como comburente. Durante a reação, os combustíveis sólidos sofrem pirólise e formam produtos voláteis, já os líquidos evaporam. A mistura formada, entretanto, só será inflamável se estiver dentro da região de combustão, definida pelo limite inferior de combustão (LIE) e limite superior de combustão (LSE), no qual reações químicas sucessivas irão ocorrer. Esses limites são característicos de cada combustível e, nesse processo, a maior parte do material será consumido^{25,74}. Na Eq.(1), vista abaixo, é possível visualizar a reação global de combustão de alcanos lineares, obtendo dióxido de carbono e água como produtos, além da liberação de energia.



3.3. Combustível

Combustíveis são definidos como aqueles componentes consumidos durante a queima ou, de forma técnica, componentes oxidados durante a reação de combustão. Os acelerantes de queima, por sua vez, são substâncias utilizadas em incêndios com objetivo de facilitar o espalhamento das chamas. Os combustíveis líquidos, mais comuns, possuem características que os tornam adequados para servir como acelerantes de queima, tais como: altas pressão e densidade de vapor, amplas faixas de inflamabilidade, baixos pontos de *flash* e chama, baixas temperaturas de ebulição, autoignição e energia de combustão^{25,74}. Aqui será feita menção às propriedades mais importantes, tal como a pressão e densidade de vapor, além dos limites de inflamabilidade.

3.3.1. Pressão de vapor

A medida que um líquido evapora em um recipiente fechado, aumenta-se a pressão exercida pela fase gasosa. Em um determinado ponto do processo, ocorre um equilíbrio entre fases e a taxa líquida de evaporação torna-se nula. Nesse ponto, a pressão exercida pela fase vapor é considerada como pressão de vapor do composto. Quanto maior esse valor, maior será sua volatilidade, que dependerá da temperatura do meio, do tamanho da molécula e da superfície do líquido. As propriedades relacionadas à evaporação do composto, quando este está em sua fase líquida, serão determinantes para seu comportamento como acelerante de queima. Assim, compostos com maior pressão de vapor serão mais voláteis, em determinada temperatura, e como o processo de queima ocorre, majoritariamente, em fase gasosa, haverá mais composto para servir como acelerante^{25,74}.

3.3.2. Densidade de vapor

A densidade de vapor irá determinar o espalhamento do composto no ambiente fechado. Quando o acelerante é menos denso do que o ar, a tendência é o seu acúmulo em partes superiores do local, como o teto. Agora, se o acelerante é mais denso do que o ar, a tendência é de acumular em regiões inferiores, mais próximas ao solo. De forma geral, quanto mais próxima a sua densidade em relação ao ar, mais rápida ocorrerá a difusão entre fases para produção da mistura de ar com combustível, necessário para a combustão. A maioria dos combustíveis utilizados apresenta densidade de vapor acima da densidade do ar, o que significa que eles tendem a permanecer em pontos inferiores do local de vazamento^{25,74}.

3.3.3. Limites de inflamabilidade

Para que ocorra a combustão, é necessário que haja a mistura de combustível com ar atmosférico em proporções que sejam adequadas, características de cada composto. Nesse sentido, existem os chamados limites de inflamabilidade inferior (LIF) e superior (LSF), e a mistura só entrará em combustão se estiver nessa faixa. Abaixo de LIF, a mistura é considerada pobre em combustível ou rica em ar. Por outro lado, acima de LSF a mistura é considerada rica em combustível ou pobre em ar. Na Figura 5, é possível visualizar os limites de inflamabilidade superior e inferior^{25,74}.

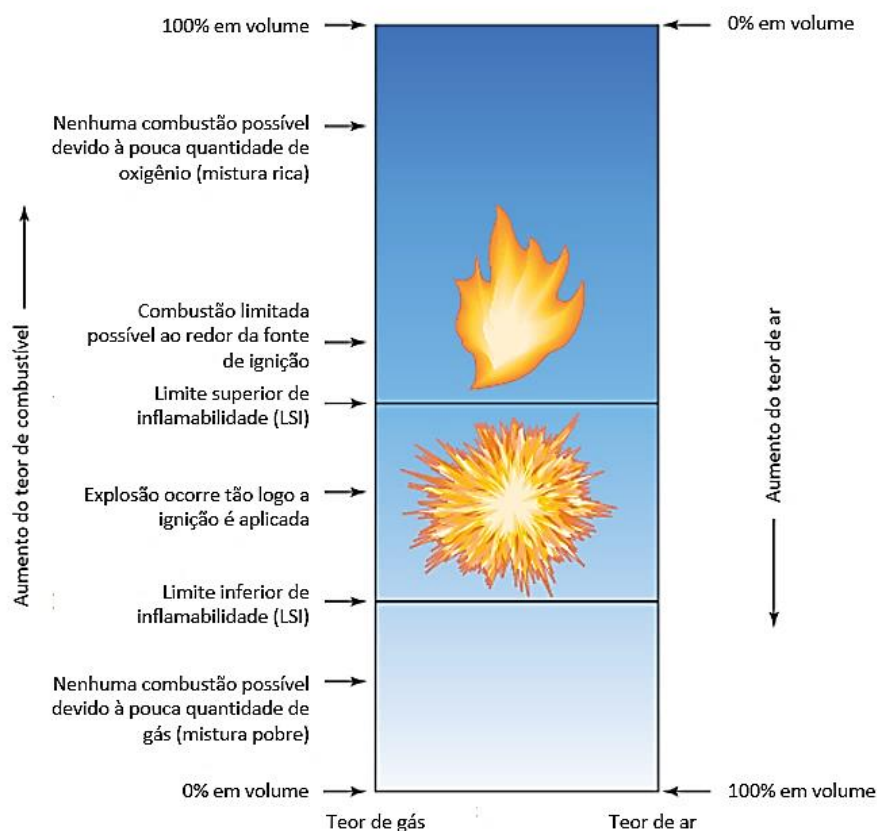


Figura 5: Diagrama ilustrativo dos limites de inflamabilidade em uma mistura combustível gasoso (gás) e ar atmosférico.

Fonte: Adaptado de DEHAAN e ICOVE (2012)²⁵.

3.4. Dinâmica do incêndio

O incêndio pode ser dividido em quatro estágios: inicial ou incipiente, de aumento ou queima livre, *flashover* e decaimento.

3.4.1. Estágio inicial

O estágio inicial ou incipiente é o estágio em que existe uma chama aberta localizada no local de ignição do combustível, com uma quantidade razoável de oxigênio no ar ao redor (cerca de 21% no ar atmosférico). Ocorre a formação de uma pluma de gases

quentes que irá, através de convecção, alcançar maiores altitudes e resfriar-se em contato com o ar. Também ocorre geração de produtos de combustão, entre eles, o dióxido de carbono, a fuligem e produtos de pirólise. Não ocorre grandes taxas de transferência de calor nesse estágio e a temperatura do ambiente altera-se pouco, por meio de calor convectivo para o meio^{25,71,74}.

3.4.2. Estágio de queima livre

Posteriormente, com uma queima mais extensiva do combustível, entra-se no estágio de aumento ou queima livre, que é caracterizado pelo aumento da taxa de transferência de calor por convecção e por radiação, levando ao aumento da temperatura do ambiente e dos objetos no local. O fogo presente nesses dois primeiros estágios é chamado de fogo flamejante (*flaming fire*), que é bastante visual pela presença de chamas, e é o tipo majoritário enquanto a taxa de oxigênio no ar circulante estiver na faixa de 16% a 21%. Nesse ínterim, a pluma de gases quentes aumenta em intensidade e, por meio da convecção, ocorre circulação de ar que permite fluxo de oxigênio necessário para manter a chama acesa. Se não houver oxigênio suficiente, ocorrerá a produção de compostos de combustão incompleta, como o monóxido de carbono (CO). Em ambientes fechados, forma-se uma camada de gás quente próximo ao teto, contendo possíveis combustíveis, como os voláteis e fuligem produzidos na chama, que podem entrar em combustão quando a temperatura se torna suficientemente alta. Essas chamas espalham-se pelo teto, em um processo chamado de *flameover*^{25,71,74}.

3.4.3. Estágio de *flashover*

Ademais, o calor radiante promove o aquecimento de todo o local, o que leva os objetos a alcançarem temperaturas suficientes para entrar em combustão. Esse processo pode levar ao que é chamado de *flashover*, quando todos os objetos entram em combustão ao mesmo tempo. Nessa etapa, a taxa de transferência de calor e a temperatura alcança seus valores máximos. Posteriormente, a etapa pós-*flashover* evoluirá de acordo com quantidade de oxigênio disponível para o consumo do material combustível residual, já que todo o local estará em chamas^{25,71,74}.

3.4.4. Estágio de decaimento

Por fim, a etapa de decaimento é caracterizada por um fogo latente (*smouldering fire*), que não apresenta chamas, mas ainda há combustão e, em temperaturas mais altas (> 500°C), a presença de incandescência. A passagem do fogo flamejante para o fogo

latente depende da quantidade de oxigênio disponível, pois em menores concentrações o fogo latente ocorre em maior extensão. Nesse estágio, ocorre a queima lenta do combustível restante até o apagamento^{25,71,74}. Para exemplificar, na Figura 6, abaixo, é possível visualizar os dois principais tipos de fogo: flamejante e latente.



Figura 6: Exemplos de (a) fogo flamejante e (b) fogo latente.
Fonte: Adaptado de DEHAAN e ICOVE, 2012²⁵ e NIELSEN, 2006⁶⁰.

3.5. Análise de resíduos de incêndio

Com objetivo de determinar, entre outros, a origem e a causa do incêndio, a perícia deve ir ao local e isolá-lo, após o término dos esforços de combate às chamas. Ou seja, os peritos devem bloquear o acesso a pessoas não relacionadas à investigação no local do crime, de forma a preservar a cena para a ocorrência da perícia. Lá devem buscar indícios que possam esclarecer os fatos, como a presença de marcas que indiquem o caminho das chamas, a presença de odores relacionados aos acelerantes, a presença de dispositivos iniciadores de queima, recipientes que armazenam líquidos inflamáveis, etc. Vestígios considerados relevantes devem ser fotografados e/ou documentados para servir de evidência para a elaboração do laudo pericial^{25,74}.

Além disso, os peritos podem coletar amostras, entre elas resíduos de incêndio, que serão levados ao laboratório, a fim de avaliar a presença de traços de acelerantes, que são invisíveis a olho nu e, assim, auxiliar no diagnóstico da causa do incêndio. Contudo, alguns fatores podem influenciar a análise dos resultados e devem ser levados em conta pelos analistas, tais como: procedimentos utilizados para combate ao fogo, preservação do local após ao fogo, extensão do dano na amostra, condições ambientais, o tempo entre a coleta no local e a análise, condições de armazenamento da amostra, propriedades do material coletado (porosidade, resistência ao fogo, etc.),

degradação microbiana e, caso haja presença de acelerante de queima, algumas de suas propriedades, como solubilidade no substrato e a volatilidade^{25,74}.

Uma das técnicas mais utilizadas para caracterização dos resíduos de incêndio é a cromatografia gasosa (*gas chromatography* - GC)³⁷, inclusive com a padronização realizada pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM), com a norma ASTM E1618-14¹⁰. Já a técnica de detecção mais utilizada atualmente é a espectrometria de massas (*mass spectrometry* - MS). Uma das principais vantagens desse tipo de detector é a possibilidade de uso de uma biblioteca, contendo milhares de espectros de massas, que são utilizados como padrão para comparação com o espectro obtido na análise³⁷.

Mesmo a cromatografia sendo uma técnica referência na análise de resíduos de incêndio, pesquisadores buscam avanços nessa área, capazes de lidar com a complexidade de compostos presentes e coeluições, o que pode levar a não identificação dos analitos-alvo⁷⁴. Na literatura, é possível observar a utilização de outras técnicas, só que em menor extensão, como a espectrometria de massas de forma independente²⁷, a espectroscopia no infravermelho⁵¹ e, recentemente, a Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente (GCxGC)^{16,17,42,48,61,62,69}.

3.6. Classificação de acordo com a norma ASTM

A partir da norma ASTM E1618-14¹⁰, intitulada “Método Teste Padrão para resíduos de líquidos inflamáveis em extratos de amostras de destroços de incêndio por cromatografia gasosa-espectrometria de massas”, são definidas 8 classes de líquidos inflamáveis, que devem ser levadas em conta quando houver a análise pericial de resíduos de incêndio. O principal objetivo dessa classificação é facilitar o trabalho dos peritos criminais e analistas de laboratório em análises, por exemplo, por cromatografia gasosa. Essas 8 classes são: gasolina, destilados de petróleo, produtos isoparafínicos, aromáticos, naftênicos-parafínicos, alcanos normais, solventes oxigenados e outros, sendo que cada uma delas é subdividida em fração leve (C4-C9), média (C8-C13) e pesada (C8-C20+), de acordo com o número de átomos de carbono. Cada uma delas é detalhada nos tópicos a seguir.

3.6.1. Gasolina

Gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos derivados de petróleo na faixa C4-C12, sendo uma das frações mais leves do petróleo. O produto é obtido a partir de uma

série de operações na refinaria, que incluem isomerização, reforma catalítica, craqueamento, reforma e reações de alquilação, cujo objetivo é obter propriedades desejadas para uso como combustível⁷⁴. A mistura apresenta alcanos lineares, compostos aromáticos de 1 anel (alquil-benzenos) e 2 anéis (naftalenos e indanos), cujas proporções são variadas, dependendo do processo de obtenção. Não possui subdivisão em categorias leve, média e pesada¹⁰.

3.6.2. Destilados de petróleo

Destilados de petróleo são obtidos a partir da destilação fracionada do óleo cru (petróleo), apresentando principalmente compostos alcanos lineares (parafínicos, de acordo com a nomenclatura ASTM) e ramificados (isoparafínicos, de acordo com a nomenclatura ASTM). Cicloalcanos e aromáticos estão presentes em menores proporções nesses produtos¹⁰. Em alguns casos, é possível obter destilados de-aromatizados, ou seja, com a retirada de compostos aromáticos, por meio de adsorção com sílica ou extração com solvente⁷⁴. Os produtos podem ser de categoria leve, média e pesada, sendo o querosene e o diesel os mais conhecidos e pertencentes à classe pesada¹⁰.

3.6.3. Produtos isoparafínicos

Os produtos isoparafínicos são compostos principalmente de alcanos ramificados, com remoção intencional de alcanos lineares, cicloalcanos e compostos aromáticos⁷⁴. Também se dividem em categorias leve, média e pesada, cujo representante da classe leve é a gasolina de aviação e os solventes específicos sem odor representantes da categoria pesada¹⁰.

3.6.4. Produtos aromáticos

Os produtos aromáticos, por sua vez, são derivados de petróleo que tiveram a remoção intencional de alcanos lineares, ramificado e cicloalcanos. Sua produção pode envolver o uso de material adsorvente (como sílica gel) ou extração com solvente⁷⁴. Os seus representantes de classe leve são os solventes que contém BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzenos e xilenos), enquanto os representantes da classe pesada são alguns solventes de limpeza industrial e inseticidas¹⁰.

3.6.5. Produtos naftênicos-parafínicos

Os produtos naftênicos-parafínicos apresentam composição principal de compostos alcanos ramificados (isoparafínicos) e cicloalcanos (naftênicos, de acordo com a

classificação ASTM). Suas aplicações vão desde alguns inseticidas (classe pesada) até alguns iniciadores de queima (classe média)¹⁰.

3.6.6. Produtos alcanos normais

Por sua vez, os produtos alcanos normais apresentam em sua composição majoritariamente alcanos lineares (parafínicos), obtidos por meio de tratamentos posteriores à destilação fracionada. Em alguns casos, é necessária a obtenção de alcanos isoladamente para alguma aplicação e estes estão enquadrados nessa classe ASTM, além de produção de velas de parafina. A presença majoritária de compostos parafínicos garante uma queima com menor formação de fuligem. Por meio de peneiras moleculares, é possível isolar os alcanos necessários para obtenção deste produto⁷⁴.

3.6.7. Solventes oxigenados

Nessa classe estão contidos todos aqueles produtos que apresentam quantidades significativas de compostos oxigenados, tais como cetonas, álcoois e éteres. Mesmo que haja a presença de compostos destilados de petróleo, se o composto oxigenado estiver em maior concentração, o produto estará dentro dessa classe. Um exemplo de mistura dessa classe são alguns thinners de tinta comerciais¹⁰.

3.6.8. Outros

Quando alguma mistura líquida apresentar mais de uma possível classificação ou nenhuma delas, ela poderá ser alocada na categoria outros. Alguns exemplos são os ésteres de ácidos graxos (óleos vegetais) e turpentina (de origem vegetal, composta por terpenos)¹⁰.

Na Figura 7, a seguir, é ilustrado o fluxograma de obtenção das misturas classificadas pela ASTM que derivam do petróleo (óleo cru).

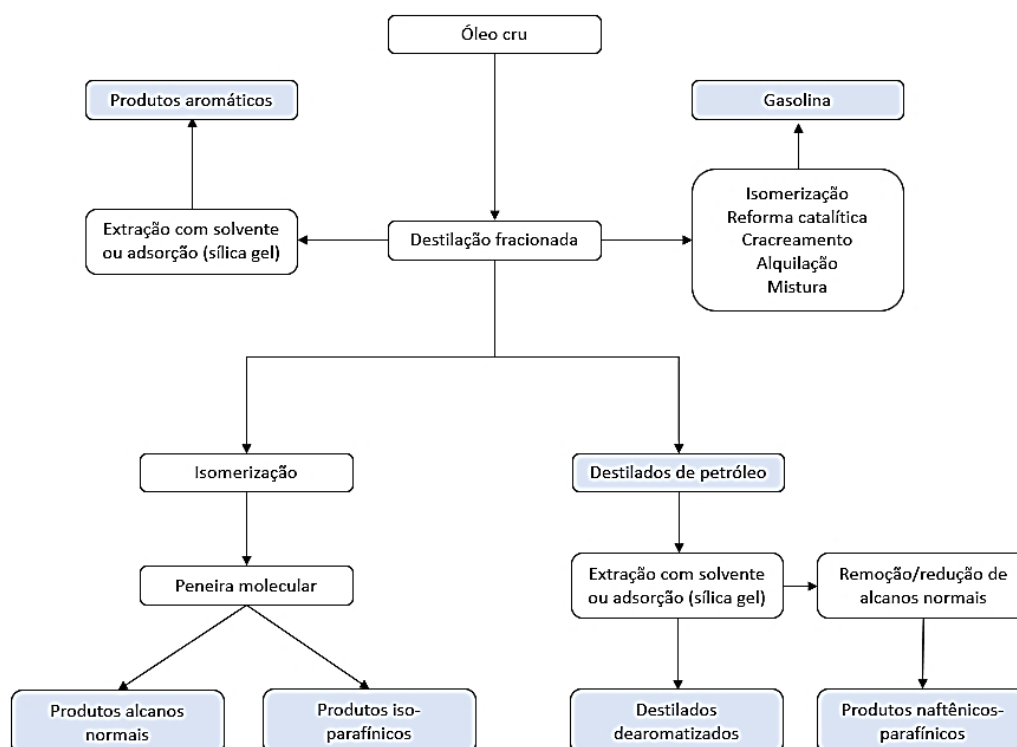


Figura 7: Fluxograma de obtenção das frações comerciais do óleo cru.

Fonte: Adaptado de Stauffer *et al.* (2008)⁷⁴.

3.7. Preparo de amostras de resíduos de incêndio

Para realização de análises cromatográficas, é necessário uma ou várias etapas anteriores de preparo de amostras, no intuito de disponibilizar o analito na solução. No caso de análises de resíduos de incêndio, existem atualmente métodos padronizados pela ASTM, tais como: extração por solvente (ASTM E1386)⁹, *headspace* estático (ASTM E1388)⁵ e suas variações, como concentração passiva por carvão ativado (ASTM E1412)⁸ e microextração em fase sólida (ASTM E2154)⁶ e, por fim, extração por *headspace* dinâmico (ASTM E1413)⁷.

Entre eles, a extração por solvente é o método mais tradicional, que tem sido abandonado devido à necessidade de uso de solventes tóxicos e pela demora no preparo de amostras. Em seu lugar, métodos mais rápidos e sustentáveis têm sido utilizados, tais como as técnicas de análise em *headspace*, que são divididas em dinâmicas e estáticas. A principal diferença entre elas se dá pela forma de sorção (absorção ou adsorção) dos analitos sendo que, no primeiro caso, há a introdução de gás inerte em frascos sob aquecimento, com consequente arraste de componentes voláteis para filtros adsorventes exteriores ao frasco. Já no segundo caso, há a amostragem diretamente dentro do frasco sob aquecimento, seja com aspiração de

parte da fase gasosa com o uso de seringa, seja com o uso de materiais absorventes, fixos em fibras ou em tiras^{25,74}.

3.7.1. Concentração em *headspace* passivo com carvão ativado

A norma ASTM associada é E1412-16⁸, “Prática Padrão para Separação de Resíduos de Líquidos Inflamáveis de Amostras de Destroços de Incêndios por Concentração por *Headspace* Passivo por Carvão Ativado”.

Nessa técnica, considerada não-destrutiva, carvão ativado é utilizado como material adsorvente que, em contato com o *headspace* da amostra, adsorve os analitos. O período de exposição varia bastante, podendo estar entre 2 e 24 horas, a temperaturas que variam de 50°C a 80°C. A forma mais comum de uso de carvão ativado é na forma de tiras, com área mínima de 100 mm² e é identificado na literatura como tiras de carvão ativado (*Activated Carbon Strips* - ACS). É muito utilizada em análise de resíduos de incêndio devido ao baixo custo e a sensibilidade, de até 0,1 µL de líquido inflamável em frascos de aproximadamente 3,8 litros (1 galão)^{24,69}.

Por outro lado, a dessorção dos compostos pode ocorrer por meio do uso de temperatura alta ou por meio de solvente. Com relação aos solventes, a norma recomenda o uso de dissulfeto de carbono⁸⁴, éter dietílico ou pentano⁶⁸, com uso de volumes entre 600 e 1000 µL. Também é possível encontrar trabalhos que utilizaram diclorometano²². Contudo, devido às questões ambientais, os trabalhos mais recentes reduziram ou aboliram o uso de desses solventes, preferindo a dessorção térmica⁵⁴.

3.7.2. Concentração em *headspace* passivo por microextração em fase sólida

A norma ASTM associada é E2154-15a⁶, “Prática Padrão para Separação de Resíduos de Líquidos Inflamáveis de Amostras de Destroços de Incêndios por Concentração por *Headspace* Passivo com Microextração em Fase Sólida (SPME)”.

A técnica de SPME foi desenvolvida pelo grupo de trabalho de Janusz Pawliszyn em 1989 e foi utilizada pela primeira vez em análise de combustíveis em 1996, por Almirall *et al.* (1996)⁴. A técnica é caracterizada pelo uso de uma fibra contendo material polimérico que captura analitos por meio de adsorção ou absorção. Em sua estrutura, há uma haste metálica, recoberta por uma camada de sílica que, por sua vez, contém material polimérico. Esse polímero pode ser de diferentes tipos, dependendo da polaridade e volatilidade do analito. A estrutura é protegida por uma agulha, que a expõe no momento adequado, dentro do frasco sob aquecimento. Após o período de

exposição, normalmente fica entre 5-15 minutos em análise no modo *headspace*, os compostos serão dessorvidos termicamente no injetor do cromatógrafo^{25,74}. Na Figura 8, abaixo, é possível ver uma representação da análise por SPME em dois modos: imersão direta e *headspace*.

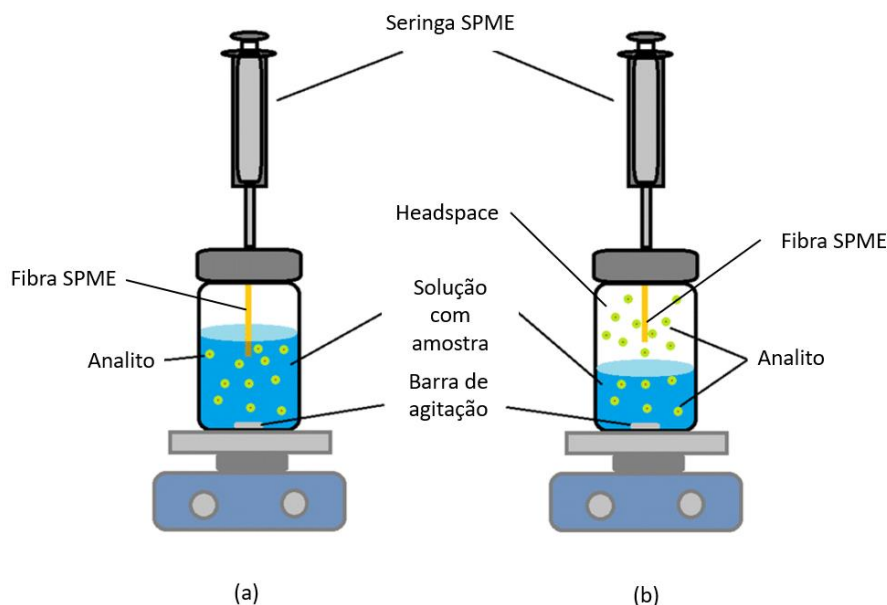


Figura 8: Representação dos dois modos de extração SPME (a) imersão direta e (b) *headspace*.
Fonte: Adaptado de Sereshti *et al.* (2020)⁷².

Uma das vantagens da técnica é a sua versatilidade, pois a amostragem pode ser realizada no modo *headspace* ou com imersão direta da fibra na solução. Aqui, vale ressaltar algumas vantagens em relação ao uso das tiras de carvão ativado, tais como^{25,74}:

- pouco ou nenhum uso de solvente, tornando-a mais ambientalmente sustentável;
- menor tempo de análise, realizar a etapa de extração e pré-concentração ao mesmo tempo;
- necessita de menor manipulação de amostras, o que reduz a perda de analitos e aumenta a sensibilidade;
- não há necessidade de modificações no cromatógrafo, permitindo automatização;
- a fibra é reutilizável, desde que corretamente armazenada e limpa;
- é capaz de recuperar de até 0,1 µL de amostra (em 1 galão), eficiente para análise de traços de acelerantes, ou seja, sensibilidade similar à ACS;

Contudo, existem algumas desvantagens, tais como: a fragilidade da fibra, o custo relativamente alto em relação às tiras de carvão ativado e baixa eficiência na

amostragem de compostos menos voláteis no modo *headspace*, o que pode ser contornado com o uso da imersão direta da fibra^{25,74}.

3.8. Desafios em análises de resíduos de incêndio

3.8.1. Degradação microbiológica

É conhecido entre a comunidade de peritos que analisam resíduos de incêndio que a presença de micro-organismos, em especial as bactérias do gênero *Pseudomonas*⁸⁰, podem levar à degradação de líquidos inflamáveis. Isso deve ser levado em consideração ao analisar-se os resíduos, pois a perda de alguns compostos pode levar à classificação do tipo de acelerante de forma incorreta⁸⁰.

Vários trabalhos na literatura buscaram estudar os efeitos da degradação microbiológica em líquidos inflamáveis puros e em resíduos de incêndio, conduzidos principalmente pelo grupo de trabalho de Turner e Goodpaster. Os autores avaliaram em 2011⁸⁰ amostras de solo de cultivo dopadas com líquidos inflamáveis (gasolina, querosene, etc.) pelo período de 7 dias, com objetivo de detectar as principais modificações apresentadas pelos resíduos. Eles concluíram que alcanos de cadeia aberta (C9-C16) e compostos aromáticos mono-substituídos (tolueno, etil-benzeno e propil-benzeno) eram aqueles mais afetados pela degradação microbiológica.

Em um trabalho de 2014⁷⁷, ao analisar amostras de três tipos distintos de solo (residencial, de agricultura e de indústria) dopados com gasolina e armazenados por até 30 dias, os autores perceberam que em solos com maiores teores de nutrientes (residencial e de agricultura), os compostos de gasolina sofreram maior grau de degradação microbiológica. Após análise, esses solos continham quantidades superiores de potássio (K), nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+), o que poderia levar a maior proliferação de micro-organismos. O produto de degradação principal foi o benzaldeído, derivado de benzenos mono-substituídos. Até 22 dias, foi possível reconhecer o perfil da gasolina e, após isso, as amostras ficaram bastante degradadas.

Na mesma linha, em um trabalho de 2015, Turner *et al.*⁷⁸ avaliaram o efeito da estação de ano (verão, outono, inverno e primavera) na degradação microbiológica. Eles concluíram que no verão a extensão do processo é menos intenso, provavelmente devido ao tempo quente e seco, que inibe o crescimento das bactérias. Todavia, no

período de 30 dias as amostras estavam totalmente degradadas em todas as estações do ano avaliadas.

Por outro lado, Turner e Goodpaster (2014)⁷⁹ avaliaram vários antimicrobianos utilizados em laboratórios forenses para preservação de amostras de solo após coleta, como água sanitária (hipoclorito de sódio), vinagre, peróxido de hidrogênio, entre outros. As principais características de um bom antimicrobiano, segundo os autores, é a solubilidade em água, baixa volatilidade, baixa toxicidade e sem interferência com os resíduos de líquidos inflamáveis. Em cada uma dessas características, as soluções aplicadas acima falharam e, como substituição, os autores aplicaram Triclosan (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol) dissolvido em NaOH, que foi capaz de preservar as amostras de gasolina em solo pelo período de até 30 dias, além de possuir bons pré-requisitos para servir como antimicrobiano.

3.8.2. Alteração química

A presença de alguns compostos, em especial ácidos, pode alterar a composição química de líquidos inflamáveis. Um dos casos mais conhecidos é o coquetel *molotov*. Esse tipo de dispositivo incendiário é produzido a partir do uso de ácido sulfúrico e gasolina, colocados em garrafas de vidro. Quando ocorre a ruptura desse frasco, os dois líquidos entram em contato, e pela condição, ocorre a combustão²⁵. Os resíduos de gasolina, para efeito pericial, apresentam modificações ocasionadas por sua acidificação⁵².

O grupo de trabalho de Martín-Alberca, da Universidade de Alcalá na Espanha, é o que mais lida com o tema. Em 2015, Martín-Alberca e colaboradores⁵² desenvolveram uma metodologia de análise de resíduos de gasolina em coquetéis *molotov* a partir de SPME-GC/MS. Para isso, os autores produziram amostras de coquetéis com gasolina e diesel e deflagraram-as após o período de até 24 horas, coletando os resíduos após a queima. Os autores observaram que compostos oxigenados, em especial o 2-metoxi-2-metil-propano (*methyl-tert-butyl-ether* - MTBE), reagiram com compostos aromáticos, em meio ácido, para produção de *terc*-butil-benzenos, tal como o *terc*-butil-metil-benzeno e *terc*-butil-1,2-dimetil-benzeno, sem que o tempo de mistura pudesse influenciar os resultados. Para o diesel, não foram observadas alterações químicas significativas. Assim, segundo os autores esses compostos podem ser considerados como marcadores de gasolina acidificada, o que auxilia na identificação pericial.

3.8.3. Efeito de matriz

Os materiais sólidos podem sofrer diversas transformações quando estão sob queima, desde sublimação até a passagem para as fases líquida e gasosa. Também é possível ocorrer a pirólise do material, com a degradação desses compostos. Stauffer *et al.* (2008)⁷⁴ descrevem com detalhes os mecanismos pelos quais o material sólido pode sofrer pirólise.

Alguns produtos de queima podem apresentar composição semelhante aos compostos presentes nesses líquidos e isso pode dificultar a possível identificação na presença de resíduos de incêndio. Isso é especialmente problemático para compostos poliméricos, cujos produtos de queima podem se assemelhar aos compostos presentes em derivados de petróleo, como gasolina e diesel^{66,74}.

Desse modo, alguns trabalhos na literatura buscaram avaliar as possíveis implicações desse problema, principalmente com o uso de ferramentas quimiométricas. Prather *et al.* (2014)⁶⁶ avaliaram as queimas de polietileno de alta densidade (HDPE, em inglês) na presença de gasolina, querosene e aguarrás. Os resíduos foram extraídos com carvão ativado e analisados por GC/MS. Os autores perceberam que a queima de HDPE gera principalmente alcenos (dodeceno, tetradeceno e hexadeceno). Com a extensão da queima até 120 segundos, houve formação de tripletos contendo um alcadieno, um alceno e um alcano na faixa C8-C16, frutos da cisão aleatória das cadeias do polímero. Em comparação com as queimas realizadas com polímero, alguns dos compostos acima coeluíram, tal como o noneno e o orto-xileno, além do deceno com 1,2,3-trimetil-benzeno na gasolina. Para o querosene, houve coeluição com os alcanos normais, presentes tanto no líquido quanto na matriz pirolisada, o que dificultou a diferenciação visual. Entretanto, os autores aplicaram Análise por Componentes Principais (*Principal Component Analysis – PCA*) e Correlação de Pearson aos dados cromatográficos, sendo possível associar os resíduos de queima com seus respectivos líquidos puros.

Por outro lado, Liqiu e colaboradores (2024)⁴⁵ avaliaram os polímeros poliestireno-butadieno com diferentes teores de estireno (9,5% a 40% m/m), queimados com e sem o uso de gasolina. Os resíduos foram extraídos com hexano e analisados por GC/MS. Foi percebido que compostos característicos da gasolina, tais como C2- e C3-alkil-benzenos, assim como indanos e naftalenos, também foram detectados nos resíduos de queima dos polímeros sem combustível. A diferença entre o teor de

estireno também provocou diferenças nas proporções desses compostos identificados. Como exemplo, a pirólise do polímero Sbr 1502 (23,5% m/m de estireno) produz maiores teores de C2- e C3-alquil-benzenos, enquanto para o polímero Sbr 1401 (40% m/m de estireno), há presença maior de indanos e naftalenos. Com a presença de gasolina, houve diferenças com relação à proporção entre os picos quando se comparou com o líquido puro. Ou seja, a presença desses compostos não deve ser o único critério para confirmação de resíduos de gasolina em destroços de incêndio.

3.8.4. Intemperismo

O intemperismo é o processo de alteração de composição química devido a fenômenos ambientais, tais como atmosfera, temperatura, umidade, etc. No caso dos líquidos inflamáveis, o processo de intemperismo pode ocorrer em dois momentos: durante e após o incêndio. Durante o incêndio, as altas temperaturas alcançadas promovem a evaporação dos compostos mais voláteis. Após o incêndio, a exposição ao ar anterior à coleta do material também pode levar à evaporação dos compostos mais voláteis⁴¹. Em decorrência desse fenômeno, quando se analisa os cromatogramas dos resíduos de incêndio com líquidos inflamáveis, o que se observa é a intensificação do sinal dos produtos de queima/pirólise da matriz e os compostos menos voláteis dos combustíveis⁷⁴. Nesse sentido, é necessário avaliar com cuidado os resultados, para fazer as devidas associações com o líquido puro.

Existem vários trabalhos na literatura que avaliam esse efeito, normalmente promovendo o uso de líquidos inflamáveis puros e com certo teor de evaporação na queima de substratos. Para exemplificar, no trabalho de Jin *et al.* (2020)⁴¹, foram avaliados os efeitos da temperatura em resíduos de incêndio. Os autores produziram resíduos de incêndio a partir da queima de algodão dopado com gasolina. Esses resíduos foram aquecidos a temperaturas de 200°C, 400°C e 600°C, para simular altas temperaturas alcançadas em cenas de incêndio. Os alquil-benzenos (C2, C3, C4 e C5) foram duramente afetados pelo aquecimento, sendo que a maioria persistiu só até 400°C. Os mais estáveis, surpreendentemente, foram os C2 e C3-alquil-benzenos. O comportamento dos derivados de naftalenos seguiu a mesma tendência, sendo o naftaleno o mais estável. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e os indanos foram os menos estáveis, não permanecendo nem à temperatura de 200°C.

Ademais, no trabalho de Prather *et al.* (2014)⁶⁶, os autores aplicaram ferramentas quimiométricas, tais como a PCA, análise por agrupamentos hierárquicos (*hierarchical cluster analysis* – HCA) e Correlação de Pearson, para avaliar o efeito do intemperismo nas amostras de gasolina e querosene, com evaporação a 10% e 90% m/m. Usando carpetes de nylon como substrato, doparam as amostras, queimaram, amostraram os resíduos com carvão ativado, e analisaram por GC/MS. Por meio das análises quimiométricas, foi possível associar os resíduos evaporados a 10% com seu respectivo líquido puro. Já a correlação entre os resíduos evaporados a 90% foi baixa, não sendo possível associá-los. Entretanto, esses resíduos não foram associados erroneamente já que, por exemplo, a gasolina evaporada 90% ainda era mais similar ao líquido puro do que ao querosene e vice-versa. Assim, os autores mostraram a vantagem das ferramentas quimiométricas para analisar resíduos de incêndio sujeitos ao intemperismo.

3.9. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC)

3.9.1. 1D-GC versus GCxGC

A técnica de cromatografia gasosa é utilizada em inúmeras áreas, porém apresenta dificuldades de interpretação quando as amostras são complexas, como é o caso de análise de petróleo, alimentos, metabólitos e amostras ambientais. Nesses casos, pode ocorrer a coeluição de compostos, prejudicando as detecções individuais. Para contornar o problema, é possível alterar o comprimento, o diâmetro da coluna ou o fator de separação. No primeiro caso, aumentar o tamanho da coluna melhora a resolução, só que o tamanho da coluna em alguns casos inviabiliza aplicações práticas. No segundo caso, a redução do diâmetro raramente melhora a separação cromatográfica, apesar de colunas mais finas e com maior fluxo de gás de arraste proporcionam menores tempos de análise, conhecida como cromatografia gasosa rápida (*fast-GC*). Por fim, alterar o fator de separação, com o auxílio de uma segunda coluna, ortogonal, efetivamente melhora a resolução da análise, o que se convencionou chamar de cromatografia bidimensional⁸⁵.

A primeira técnica a ser desenvolvida com essa finalidade, a partir de 1958, foi a cromatografia bidimensional de frações parciais ou *heartcut*, em que frações eluídas da primeira coluna são direcionadas para separação na segunda coluna. Essas frações são escolhidas em regiões que apresentavam baixa resolução, aumentando o poder de separação com o uso de uma segunda coluna. Todavia, não se conseguia

analisar todas as componentes das amostras e o ganho de resolução não era considerável. A cromatografia gasosa bidimensional abrangente, descrito matematicamente por Giddings (1984)³³ e desenvolvido por John Phillips e Zaiyou Liu (1991)⁴⁷, tornou-se o uso mais moderno da bidimensionalidade nas análises. Aqui, ao invés de utilizar apenas frações da primeira coluna, é possível que todo o eluente da primeira coluna possa ser direcionado para segunda coluna, que opera de forma ortogonal ou independente em relação à primeira. Por analisar todos os componentes da amostra, a técnica é denominada de “abrangente”. Para que a técnica seja considerada GCxGC, a separação obtida na segunda coluna não pode comprometer aquela obtida na primeira coluna^{58,73}.

Em cada coluna, o mecanismo de separação utiliza propriedades químicas distintas, como a volatilidade e a polaridade, para garantir uma separação ortogonal. Nesse sentido, é possível encontrar combinações do tipo apolar x polar (fase normal), polar x apolar (fase reversa). A segunda coluna é do tipo *fast-GC*, que permite uma análise rápida das amostras, sem aumento no tempo de análise de forma significativa em relação ao GC unidimensional (1D-GC). Após a segunda coluna, é acoplado um detector, especialmente a espectrômetro de massas por tempo de voo (*time-of-flight mass spectrometry* – TOFMS) e, posteriormente, um software para tratamento de dados. Ao final, o resultado é disposto em um cromatograma em duas dimensões, a partir dos tempos de retenção de cada coluna^{58,73}. Na Figura 9, vista abaixo, é possível ver um diagrama representativo de um cromatógrafo GCxGC.

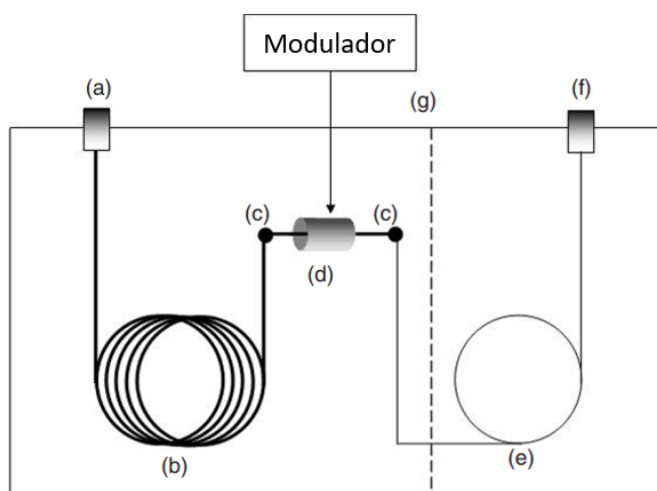


Figura 9: Diagrama esquemático de um cromatógrafo a gás bidimensional (GCxGC)
 Legenda: (a) Injetor; (b) 1ª coluna; (c) Conectores; (d) Modulador; (e) 2ª coluna; (f) Detector; (g)
 Divisão opcional para forno secundário.
 Fonte: MONDELO (2011)⁵⁵.

3.9.2. Modulação

A vantagem da cromatografia abrangente sobre a *heartcut* é o sistema de modulação, responsável por concentrar e reinjetar as frações de eluente da primeira coluna na segunda. A modulação pode ser térmica ou por fluxo. Na modulação térmica, fluxos de jatos quente e frio permitem que os eluentes da 1ª coluna sejam injetados na 2ª coluna. Inicialmente, o jato frio é responsável por concentrar os analitos que saem da primeira coluna, aumentando assim a sensibilidade. Depois, o jato quente é responsável por dessorver os analitos, que serão direcionados para segunda coluna. Para uso como jato frio, podem ser utilizados gases como o dióxido de carbono (CO₂) ou o nitrogênio (N₂)⁷³.

A configuração de modulador mais utilizada atualmente foi desenvolvida por Ledford (2000)⁴⁴ e simplificada por Beens *et al.* (2001)¹⁴, chamada de modulador com jato de dois estágios. Em cada um dos estágios, é realizada uma operação de aprisionamento e reinjeção, conforme é visto na Figura 10, abaixo. Os sinais (+) e (-) representam os jatos quente e frio, respectivamente.

Ali, em (A), uma fração do eluente da 1ª coluna é aprisionado pelo jato frio do 1º estágio. Em (B), com o jato quente, ocorre a dessorção dos analitos, que irão ao segundo estágio. Em (C), ocorre um novo aprisionamento dos analitos no 2º estágio, enquanto no 1º estágio uma nova fração do eluente é aprisionada. Por fim, em (D) ocorre a dessorção dos analitos nos dois estágios com jato quente, sendo que no 2º estágio a dessorção permitirá que os analitos entrem na 2ª coluna do GCxGC⁷³.

Essas etapas de focalização e reinjeção na segunda coluna ocorrem continuamente durante a corrida cromatográfica, em intervalos de tempo chamados de período de modulação (Pm). Quando algum composto presente apresenta tempo de retenção superior ao Pm, ocorre o fenômeno conhecido como *wrap-around*, em que ele eluirá em um período de modulação posterior⁵⁸.

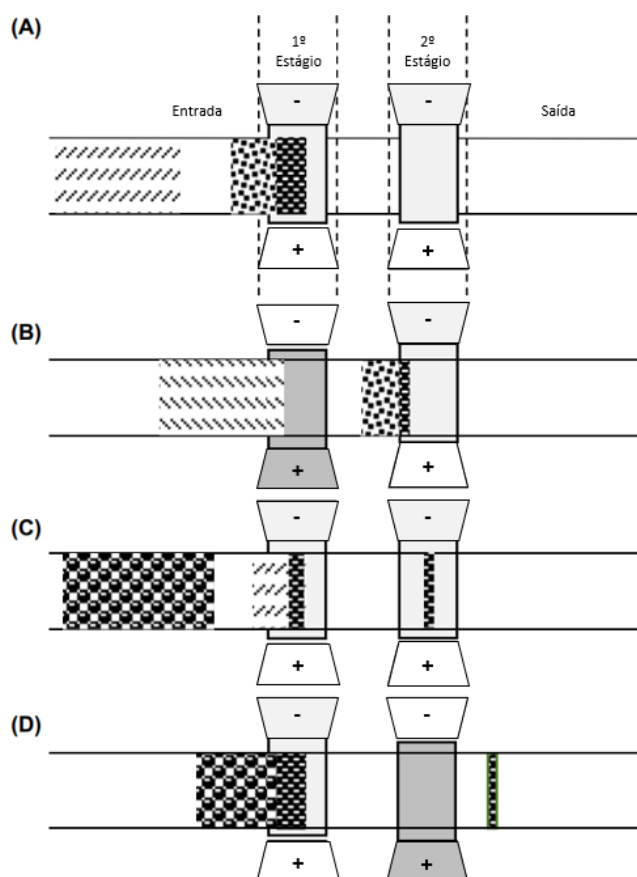


Figura 10: Diagrama esquemático do funcionamento do sistema de modulação de dois estágios.

Fonte: Adaptado de SNOW (2020)⁷³.

Legenda: (A) fração do eluente da 1ª coluna é aprisionada pelo jato frio do 1º estágio; (B) dessorção dos analitos, que irão ao segundo estágio; (C) aprisionamento dos analitos no 2º estágio, enquanto no 1º estágio uma nova fração do eluente é aprisionada; (D) dessorção dos analitos nos dois estágios com jato quente, sendo que no 2º estágio, os eluentes irão para 2ª coluna do GCxGC.

Em outro esquema, a modulação por fluxo consiste no uso de um sistema de válvulas controladas eletronicamente, chamada de *deans switch*, que direcionam o eluente da primeira coluna para a segunda coluna ou para o descarte. Nesse tipo de sistema, compostos voláteis são mais difíceis de serem aprisionados, ao contrário da modulação térmica^{58,73}.

Consequentemente, as vantagens obtidas por GCxGC em relação ao GC unidimensional são visualizadas principalmente em amostras complexas, com relação às coeluições. A técnica reduz o problema, já que as coeluições da primeira dimensão podem ser resolvidas na segunda. Além disso, a técnica produz diagramas com picos mais intensos e estreitos, melhorando a relação sinal/ruído. Dessa maneira, o GCxGC permitiu muitos avanços nas análises de amostras de derivados de petróleo^{23,57}, biodiesel⁵⁶ e em ciência forense⁷⁰, especialmente na análise de resíduos de incêndios¹⁷, que será foco deste trabalho.

Enquanto em 1D-GC, os dados de intensidade x tempo de retenção para cada composto é chamado de cromatograma, em GCxGC é mais comum chamá-los de diagramas. É possível obter os diagramas de cores (a intensidade de cor está relacionada com a intensidade de sinal), diagramas de contorno (curvas de nível do diagrama tridimensional) e diagramas de superfície (tempo de retenção em 1ª dimensão vs tempo de retenção em 2ª dimensão vs intensidade de sinal). Como exemplo, está disposto na Figura 11 o diagrama obtido a partir do experimento GCxGC, em que três picos, 1, 2 e 3, coeluem em 1ª dimensão. A segunda dimensão é obtida a partir de cortes sucessivos, cuja duração é igual ao período de modulação, que permite uma separação dos picos em 2ª dimensão^{24,73}.

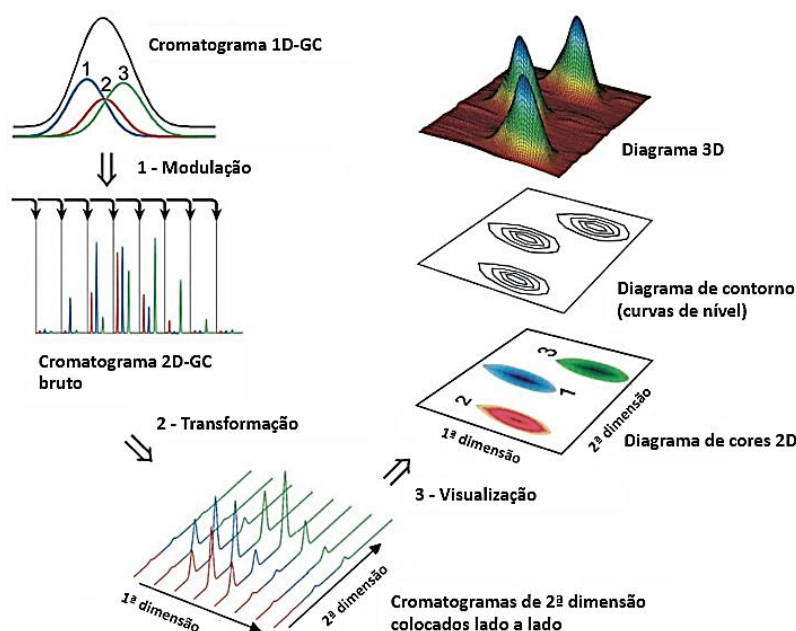


Figura 11: Diagrama esquemático ilustrando o processo de obtenção da separação em GCxGC.

Fonte: Adaptado de Dalluge *et al.* (2003)²⁴.

3.9.3. Ortogonalidade

Ortogonalidade é uma característica fundamental na cromatografia bidimensional. Ela pode ser definida como uma propriedade dos sistemas cromatográficos em que os mecanismos de separação entre as duas ou mais dimensões são independentes entre si. Quando os mecanismos de separação são ortogonais, é possível maximizar a disposição dos compostos no diagrama, ampliando-se a distância entre os picos. A maneira mais usual de obtenção de um método ortogonal é o uso de fases estacionárias distintas em cada uma das dimensões. De forma geral, quando o objetivo é separar por volatilidade, opta-se por colunas capilares com fases

estacionárias apolares, já a separação por polaridade é obtida com colunas capilares polares. Assim, a disposição de coluna apolar x polar (fase normal), polar x apolar (fase reversa) são formas comuns de para obtenção de sistemas ortogonais. Entretanto, é possível alterar outros parâmetros do sistema cromatográfico a fim de maximizar a ortogonalidade, tal como os parâmetros do modulador, etc.^{63,73}.

Em um sistema cromatográfico verdadeiramente ortogonal, a capacidade de pico teórica é máxima, sendo obtida pelo produto das capacidades de pico de cada dimensão⁸⁵. Na prática, isso não é possível e o valor real é menor. Na literatura, é possível encontrar vários autores que desenvolveram métodos cujo objetivo foi desenvolver formas de medir essa ortogonalidade.

Liu *et al.* (1995)⁴⁶ desenvolveram uma metodologia geométrica de cálculo de ortogonalidade baseada no ângulo de espalhamento de pico (β_{ij}) em que i é a dimensão e j é o número do composto. Para isso, é necessário calcular os índices de retenção do composto na i -ésima dimensão, que foram dispostos em uma matriz k_{ij} . A partir dela, calcula-se a matriz de correlação associada, em que possível quantificar a relação entre a separação do composto dos demais em cada dimensão. Ao final, calcula-se o ângulo de espalhamento de pico a partir do arco cosseno do valor de correlação. O valor varia de 0 a 1, sendo que mais próximo de 0 indica uma alta correlação e mais próximo de 1, o oposto. Assim, é possível fazer a correlação entre as medidas de retenção em cada dimensão e sua correlação para estimar o grau de ortogonalidade.

Gilar *et al.* (2005)³⁴, corrigido por Watson *et al.* (2007)⁸², desenvolveram outra metodologia geométrica para estimação da ortogonalidade que se baseia na divisão do diagrama cromatográfico em vários quadrados, chamados de *bins*. Depois, através da Eq.(2), desenvolvida por Gilar e seus colaboradores, e Eq.(3), desenvolvida por Watson e seus colaboradores, é possível correlacionar o número de *bins* preenchidos pelos picos em relação ao número total, sendo possível estimar a ortogonalidade. Quanto maior o número de *bins* ocupados, maior será a ortogonalidade do sistema.

$$O = \frac{\sum bins - \sqrt{P_{max}}}{0,63 \times P_{max}} \quad (2)$$

$$O = \frac{\sum bins - P}{0,63 \times P^2 - P} \quad (3)$$

Em que:

O = grau de ortogonalidade (varia de 0 – mínimo – a 1 – máximo);

$\sum \text{Bins}$ = número de espaços ocupados por picos;

Pmax = capacidade de pico total, obtida pela soma de todos os espaços obtidos pela divisão do cromatograma;

P = capacidade de pico em cada dimensão (suposição que as duas dimensões possuem igual capacidade de pico).

Por sua vez, Nowik *et al.* (2013)⁶³ desenvolveram uma abordagem de distância entre picos no diagrama cromatográfico, chamada de distância ao vizinho mais próximo (*nearest-neighbor distance* - NND). No trabalho, foram utilizadas três métricas de distância: média aritmética, geométrica e harmônica. A partir das distâncias calculadas de cada pico ao seu vizinho mais próximo, foram obtidas as três médias, com a análise de cada uma com relação à dispersão dos picos no diagrama ou ortogonalidade. Desse modo, a média aritmética foi um bom descritor do espalhamento de picos, enquanto a média geométrica e a média harmônica quantificaram a homogeneidade da dispersão entre picos. Assim, os autores utilizaram a média aritmética para avaliar a ocupação do espaço cromatográfico, enquanto utilizaram as outras médias para avaliar a extensão dos agrupamentos de compostos no diagrama.

3.9.4. Estruturação

Uma das vantagens do uso de GCxGC é a possibilidade de obtenção de diagramas estruturados, ou diagramas que apresentam o “efeito telhado”. Esse tipo de comportamento decorre dos diferentes mecanismos de separação utilizados em cada dimensão. Dessa forma, compostos que possuam propriedades físico-químicas similares, assim como as mesmas funções químicas, apresentarão comportamento similar em cada uma das dimensões, sendo possível que eles estejam dispostos em regiões próximas do diagrama, com a formação de grupos. Isso pode auxiliar na identificação de compostos desconhecidos, principalmente quando não há uma biblioteca ou padrões para realizar comparações^{58,68}. Na Figura 12, por exemplo, é apresentado um diagrama de cores de uma amostra de resíduo de incêndio florestal, em que é possível observar essa estruturação.

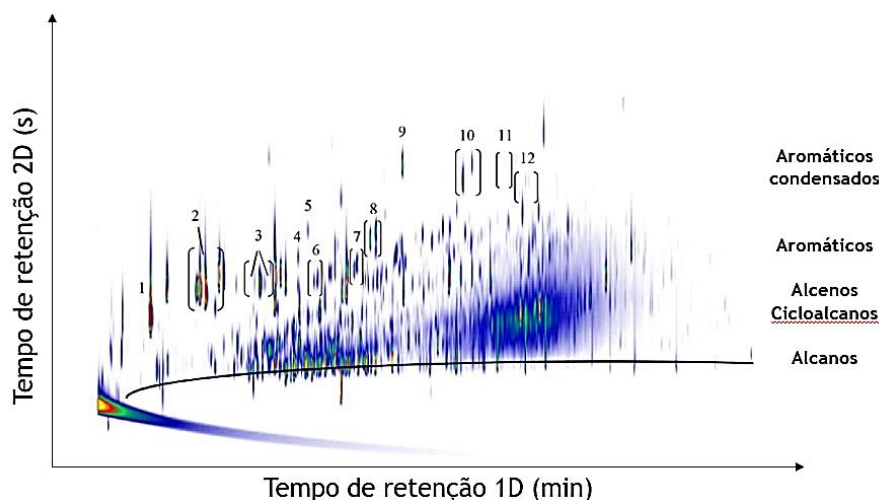


Figura 12: Diagrama de cores de amostra de resíduo de incêndio florestal.

Fonte: Adaptado de Boegelsack *et al.* (2021)¹⁷.

Legenda: 1 – Tolueno; 2 – C2-alkil-benzenos; 3 – C3-alkil-benzenos; 4 – trimetil-benzeno; 5 – indano; 6 – C4-alkil-benzenos; 7 – tetrametil-benzenos; 8 – metil-indanos; 9 – C1-alkil-naftalenos; 10 – C2-alkil-naftalenos.

3.10. Enfrentamento aos desafios em análise de resíduos de incêndio

Os atuais métodos presentes na literatura apresentam como desvantagens a baixa detecção de compostos menos voláteis, como é o caso de análises por HS-SPME, a demora para extração de compostos, além da coeluição de compostos, como é o caso das análises em cromatografia gasosa unidimensional (1D-GC). Diante disso, o presente trabalho aplicou a técnica de microextração em fase sólida com imersão direta da fibra (DI-SPME) e análise por cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) para análise de resíduos de incêndio. A Técnica DI-SPME é mais sensível aos compostos menos voláteis, além de ser uma técnica mais rápida e sensível em relação à extração por carvão ativado. Já a técnica GCxGC consegue resolver amostras complexas, como é o caso de resíduos de incêndio. As condições otimizadas de extração (DI-SPME) de separação cromatográfica (GCxGC) foram obtidas através de planejamento experimental, em especial, o planejamento composto central (CCD) e planejamento fatorial fracionário. Devido à necessidade de proteger a fibra de contato com material sólido proveniente dos resíduos, foi desenvolvido um dispositivo de Teflon, utilizado dentro do frasco de análise, o que torna viável a análise por essa técnica de amostragem.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais e métodos

4.1.1. Insumos e equipamentos

Agitador do tipo vórtex, modelo Corning LSE, Corning (Corning, EUA);

Amostrador automático para cromatógrafo a gás, modelo 80-G6502, Agilent Technologies (Santa Clara, EUA);

Amostrador automático para cromatógrafo a gás, modelo AOC-5000 Plus, Shimadzu (Kyoto, Japão);

Balança analítica, modelo AUW220D, incerteza $\pm 0,00001$ g, Shimadzu (Kyoto, Japão);

Coluna de fase capilar HP-17Sil, com fase estacionária (50%-fenil)-metil-polisiloxano, com 5 m de comprimento, diâmetro interno de 250 μm e espessura de fase de 0,25 μm , Agilent Technologies (Santa Clara, EUA);

Coluna de fase capilar HP-5MS, com fase estacionária (5%-fenil)-metil-polisiloxano, com 30 m de comprimento, diâmetro interno de 250 μm e espessura de fase de 0,25 μm , Agilent Technologies (Santa Clara, EUA);

Cromatógrafo a gás bidimensional abrangente modelo 7890, Agilent Technologies (Santa Clara – Estados Unidos) com detector espectrômetro de massas sequencial quadrupolo-tempo de voo, modelo 7250, Agilent Technologies (Santa Clara, EUA);

Cromatógrafo a gás com detector espectrômetro de massas do tipo quadrupolo, modelo GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu (Kyoto, Japão);

Fibra SPME revestida com 100 μm de polímero polidimetilsiloxano (PDMS), para uso com autoamostrador, Supelco, número de catálogo 57341-U (Bellefonte, EUA);

Fibra SPME revestida com 85 μm de polímero Poliacrilato (PA), para uso com autoamostrador, Supelco, número de catálogo 57286-U (Bellefonte, EUA);

Fibra SPME revestida com 50 μm /30 μm de polímeros divinilbenzeno/carboxen/polidimetilsiloxano (DVB/CAR/PDMS), para uso com autoamostrador, Supelco, número de catálogo 57912-U (Bellefonte, EUA);

Frasco tipo *vial* 2 mL com tampa rosqueada e septo de polímero politetrafluoroetileno (TPFE), Nova Analítica (São Paulo, Brasil);

Frasco tipo *vial* 20 mL com tampa metálica rosqueada e septo de polímero politetrafluoroetileno (TPFE), marca desconhecida;

Isqueiro comercial, BIC (Manaus, Brasil);

Micropipetas de 10 µL, 100 µL e de 1000 µL, modelos Transferpette, BRAND (Wertheim, Alemanha);

Micropipetas de 20,0 µL, 200,0 µL e 1000,0 µL, GILSON (EUA);

Modulador térmico ZX, Zoex (Houston, Estados Unidos);

Papel sulfite A4 Branco 210 mm x 297 mm, densidade linear 75 g m⁻², Sylvamo (Mogi Guaçu, Brasil);

Pinça metálica anatômica;

Tarugo de Teflon comercial adquirida em mercado local (Belo Horizonte, Brasil);

Vidro de relógio.

4.1.2. Soluções e reagentes

2-Propanol grau HPLC, LiChrosolv, lote K488133140 (Darmstadt – Alemanha);

Acetato de etila grau PA, Synth, lote desconhecido (Diadema-Brasil);

Acetona para análise de resíduos de pesticida, Honeywell, lote DR425-BR (Michigan, EUA);

Aguarrás comercial, Itaqué, lote 03/2024 (Itaquaquecetuba, Brasil);

Diclorometano estabilizado com amileno para análise, grau ACS, Panreac, lote 495960 (Castelar del Vallès, Espanha);

Diesel S10 Petrobras, adquirido em 17/01/2023, lote desconhecido;

Gasolina comum Petrobras, adquirida em 17/01/2023, lote desconhecido;

Metanol grau HPLC, J.T. Baker, lote E40W32 (Cidade do México, México);

Solução padrão de calibração de alcanos C8-C40, lote LRAD2510, número de catálogo 40147-U, Sigma-Aldrich (St. Louis, Estados Unidos);

Thinner comercial IT-16 multiuso, Itaqué, lote 03/2024 (Itaquaquecetuba, Brasil);

4.1.3. Softwares

AMDIS 32 v. 2.73, NIST - National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, EUA);

Design Expert v. 11.1.2.0, Stat-Ease Inc. (Minneapolis, EUA);

Excel 2019, v. 16.0.10412.20006, Microsoft Corporation (Redmont, Estados Unidos);

GCImage v. 2.9r3, GCImage LLC (Lincoln, EUA);

GCMSsolution, Shimadzu (Kyoto – Japão), com biblioteca de espectros de massas NIST 11, NIST (Gaithersburg, EUA);

MassHunter GC/MS v. 10.2, Agilent Technologies (Santa Clara – Estados Unidos) com biblioteca de espectros de massas NIST 17 v. 2.3, NIST (Gaithersburg, EUA);

Minitab v. 19.1.1, Minitab LLC (State College, EUA);

Octave v. 9.2.0 (EUA).

4.2. Procedimentos

4.2.1. Otimização da resolução para cromatografia unidimensional

Amostras de gasolina e diesel foram adquiridas em postos de combustível da marca Petrobras no bairro Barro Preto, cidade de Belo Horizonte, no estado de Minas Gerais, no dia 17 de janeiro de 2023. As amostras foram coletadas em frascos âmbar fornecidos pela Polícia Civil de Minas Gerais ou em frascos poliméricos fornecidos pelos postos de combustível.

Os ensaios com a técnica de cromatografia gasosa unidimensional (1D-GC) foram realizados com a utilização do cromatógrafo GC/MS Shimadzu QP 2010 Ultra, presente na Seção Técnica de Física e Química do Instituto de Criminalística de Minas Gerais. No laboratório, as amostras de combustíveis foram armazenadas em refrigerador mantido à temperatura de 0°C, até a análise.

Inicialmente, foi necessário otimizar a separação cromatográfica (resolução) dos compostos presentes nos combustíveis e, para isso, optou-se pela injeção líquida de soluções diluídas de gasolina e diesel separadamente. Assim, com auxílio de uma pipeta de 10,0 µL, pipetaram-se alíquotas de gasolina e diesel, em frascos de amostras (*vial*) de 2 mL. Completou-se o volume com metanol grau HPLC, até uma

concentração final de 10 mg mL⁻¹. Os volumes foram definidos a partir de injeções anteriores em diferentes concentrações, para obter sinais quantificáveis.

A fim de obter condições otimizadas, utilizou-se Planejamento Composto Central⁵⁹ (CCD, sigla em inglês) com $\alpha = \sqrt{2}$, para criar modelos para o diesel e gasolina, com os seguintes fatores avaliados: o fluxo de gás de arraste (Hélio) e taxa de aquecimento do forno do cromatógrafo a gás na faixa de temperatura 40°C-300°C. Já o parâmetro obtido como resposta foi resolução média entre os compostos. Na Tabela 1, a seguir, estão dispostas as condições fixas do GC/qMS e nas Tabelas 2 e 3, especificações sobre o planejamento CCD, com um total de 11 ensaios para criação de modelo para gasolina e 11 ensaios para o diesel.

Tabela 1: Condições operacionais constantes do GC/qMS.

Parâmetros	Valores
GC	
Liner do injetor	<i>Splitless</i>
Tempo de purga	1 min
Fluxo de purga	1 mL min ⁻¹
Split	20:1
Temperatura do Injetor	250°C
Corte do solvente	3 min
Coluna	HP-5MS
Gás de arraste	Hélio
Temperatura inicial do forno (Ti)	40°C
Tempo de isoterma em Ti	5 min
Temperatura final do forno (Tf)	300°C
Tempo de isoterma em Tf	5 min
Temperatura da linha de transferência	300°C
qMS	
Temperatura da fonte de íons	230°C
Temperatura do espectrômetro de massas	150°C
Modo de ionização	Ionização por elétrons (EI)
Modo de detecção	<i>Full scan</i>
Faixa de massas	40 – 500 Da
Corrente do filamento	70 eV

Tabela 2: Fatores e seus respectivos níveis avaliados no planejamento CCD para gasolina.

Fator	Nível				
	- α	-1	0	1	A
Fluxo de gás de arraste (mL min ⁻¹)	0,68	0,80	1,10	1,40	1,52
Taxa de aquecimento do forno – gasolina (°C min ⁻¹)	9,5	10,0	15	20	22,1
Taxa de aquecimento do forno – diesel (°C min ⁻¹)	17,9	20	25	30	32,1

Tabela 3: Ensaios realizados no planejamento CCD para gasolina, com os níveis codificados.

Pontos	Níveis	
	Fluxo de gás de arraste	Taxa de aquecimento do forno
Fatoriais	-1	-1
	1	-1
	-1	1
	1	1
Axiais	- α	0
	A	0
	0	- α
	0	A
Centrais	0	0
	0	0
	0	0

Após a corrida cromatográfica, foram obtidos os cromatogramas com o software GCMS Solution e aqueles compostos identificados com índices de similaridade mínimos de 80% com os espectros de massa presentes na biblioteca NIST 11 foram considerados no cálculo da resolução entre compostos, apresentada na Eq.(4)³⁷:

$$R_s = \frac{1,18 \times (t_{r2} - t_{r1})}{W_1 + W_2} \quad (4)$$

Em que:

t_{r1} e t_{r2} – Tempos de retenção dos compostos 1 e 2;

W_1 e W_2 – Larguras de picos à meia altura.

Os valores dos tempos de retenção foram obtidos pelo software GCMS Solution, enquanto as larguras de pico utilizadas no cálculo da resolução foram obtidas a partir do software AMDIS. As respostas obtidas foram normalizadas, conforme a Eq.(5)⁵⁹, para obtenção de respostas no intervalo 0-1 para todos os compostos e, posteriormente, calculou-se a média geométrica das respostas. Para aqueles valores faltantes, atribuiu-se o valor médio da resolução normalizada do respectivo ensaio. Todos esses cálculos foram realizados no Excel.

$$d_n = \frac{R_s - R_{smin}}{R_{smax} - R_{smin}} \quad (5)$$

Em que:

d_n = resolução entre o par de picos cromatográficos “n” normalizada;

R_s = resolução entre picos;

R_{smin} = resolução mínima entre picos;

R_{smax} = resolução máxima entre picos;

A função desejabilidade, utilizada ao longo deste trabalho, cumpriu o papel de converter as múltiplas resoluções normalizadas em uma única resposta, chamada de desejabilidade (D), através do cálculo da média geométrica, visto na Eq.(6)⁵⁹:

$$D = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^n d_n} \quad (6)$$

Para obtenção do programa cromatográfico completo, utilizou-se as condições otimizadas para a gasolina na faixa 40°C – 220°C, em que há majoritariamente compostos desta, enquanto na faixa 220°C – 300°C foram utilizadas as condições otimizadas para o diesel, por igual motivo.

4.2.2. Procedimento de queima e extração por HS-SPME

Com as condições cromatográficas otimizadas, procedeu-se à etapa da avaliação das condições de microextração em fase sólida (SPME) no modo *headspace*, a partir de amostras queimadas com acelerantes de queima. Nessa etapa, a fibra 50 µm/30 µm DVB/CAR/PDMS foi utilizada para adsorção dos compostos.

Após análise em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa²⁶ e na literatura^{11,18,30,64,75}, seis fatores foram considerados para avaliação: tempo de equilíbrio do sistema anterior à extração, tempo de extração da fibra, temperatura de extração, tempo de dessorção da fibra no injetor do GC/MS, temperatura de dessorção e, por fim, velocidade de agitação do sistema. O objetivo foi, então, fazer uma triagem e otimização das variáveis estatisticamente significativas e, para isso, optou-se pelo planejamento fatorial fracionário 2^{6-3} , de resolução III⁵⁹, com três pontos centrais, totalizando 11 experimentos. Os níveis de cada variável avaliada estão dispostos na Tabela 4, disposta abaixo, além dos níveis codificados, vistos na Tabela 5. Já na Tabela 6, são vistos os contrastes obtidos com o uso do planejamento fatorial fracionário saturado.

Tabela 4: Condições experimentais avaliadas nos experimentos de HS-SPME.

Fator	Níveis		
	-1	0	1
Tempo de equilíbrio (A)	3 min	9 min	15 min
Temperatura de extração (B)	50°C	75°C	100°C
Tempo de extração (C)	10 min	20 min	30 min
Temperatura de dessorção (D)	220°C	245°C	270°C
Tempo de dessorção (E)	0,5 min	2,75 min	5 min
Velocidade de agitação (F)	250 rpm	300 rpm	350 rpm

Tabela 5: Níveis codificados dos fatores avaliados nos experimentos de HS-SPME.

Ensaio	Fatores					
	A	B	C	D	E	F
1	-1	-1	-1	1	1	1
2	1	-1	-1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1
4	1	1	-1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	1
8	1	1	1	1	1	1
9	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0

Legenda: A – tempo de equilíbrio; B – temperatura de extração; C – tempo de extração; D – temperatura de dessorção ; E – tempo de dessorção; F – velocidade de agitação.

Tabela 6: Contrastes avaliados no planejamento fatorial fracionário para HS-SPME.

Contraste	Fatores
A	A + BD + CE
B	B + AD + CF
C	C + AE + BF
D	D + AB + EF
E	E + AC + DF
F	F + BC + DE

Legenda: A – tempo de equilíbrio; B – temperatura de extração; C – tempo de extração; D – temperatura de dessorção ; E – tempo de dessorção; F – velocidade de agitação.

Para obtenção de amostras de resíduos de incêndio, foi preparada uma solução de gasolina e diesel e, como substrato, o papel sulfite foi escolhido, devido a sua facilidade de queima. Todo o procedimento foi realizado em uma capela de exaustão, com a circulação de ar desligada, evitando perda significativa de compostos voláteis.

A solução de acelerante foi obtida através da mistura 1:1 gasolina/diesel e agitação no vórtex por 2 min a 1000 rpm. Em seguida, cortaram-se tiras de papel em formato quadrado (5 cm x 5 cm), que foram dispostas sobre um vidro relógio e dopadas com 100,0 µL da solução gasolina e diesel. Após 1 min para estabilização, o papel foi queimado completamente com o auxílio de um isqueiro, o que ocorreu dentro de poucos segundos. Os resíduos da queima foram mantidos sobre o vidro relógio por alguns segundos para esfriar e, posteriormente, colocados em frasco (*vial*) de 20 mL e hermeticamente fechados. As amostras foram, por fim, submetidas à microextração em fase sólida com as condições explicitadas acima.

Diferentemente da etapa anterior, em que todos os compostos que obtinham índices de similaridade mínimos com a biblioteca de espectros de massas de 80% foram considerados, nas análises dos ensaios de queima foram considerados aqueles compostos que estão descritos na norma ASTM E-1618/14¹⁰ e que tivessem índices de similaridade mínimos de 80% com a biblioteca de massas NIST. As intensidades de sinal foram convertidas para uma resposta única através da Função Desejabilidade⁵⁹.

Para comparação, avaliou-se o comportamento da fibra 100 µm PDMS, fibra mais utilizada em pesquisas de análises de resíduos de incêndios. Foram realizados experimentos em triplicata utilizando as duas fibras e comparações foram realizadas para os alcanos lineares na faixa C10-C27, majoritariamente presentes nos resíduos de queima.

4.2.3. Análise de resíduos de incêndio por DI-SPME

Os mesmos procedimentos de queima usados na análise por HS-SPME foram replicados aqui para analisar a microextração em fase sólida, agora com a imersão direta da fibra. Para otimização experimental, foi utilizado um planejamento fatorial fracionário⁵⁹ 2⁷⁻⁴, de resolução III, com avaliação adicional de distintos modificadores, com alíquota de 100,0 µL. Os níveis de cada fator estão explicitados na Tabela 7, com os níveis codificados na Tabela 8 e os contrastes na Tabela 9.

Tabela 7: Condições experimentais avaliadas nos experimentos de DI-SPME.

Fator	Níveis		
	-1	0	1
Tempo de equilíbrio (A)	3 min	6 min	9 min
Temperatura de extração (B)	40°C	60°C	80°C
Tempo de extração (C)	15 min	30 min	45 min
Temperatura de dessorção (D)	220°C	245°C	270°C
Tempo de dessorção (E)	1 min	5,5 min	10 min
Velocidade de agitação (F)	250 rpm	300 rpm	350 rpm
Modificador (G)	Acetona	-	Acetato de etila

Tabela 8: Níveis codificados dos fatores avaliados nos experimentos de DI-SPME.

Ensaio	Fatores						
	A	B	C	D	E	F	G
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
2	1	-1	-1	-1	-1	1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	1	-1	-1	1
6	1	-1	1	-1	1	-1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	1	1	1
9	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0

Legenda: A – tempo de equilíbrio; B – temperatura de extração; C – tempo de extração; D – temperatura de dessorção ; E – tempo de dessorção; F – velocidade de agitação; G – modificador.

Tabela 9: Contrastes avaliados no planejamento fatorial fracionário para DI-SPME-GC/qMS.

Contraste	Fatores (até 2ª ordem)
A	A + BD + CE + FG
B	B + AD + CF + EG
C	C + AE + BF + DG
D	D + AB + EF + CG
E	E + AC + DF + BG
F	F + BC + DE + AG
G	G + AF + BE + CD

Legenda: A – tempo de equilíbrio; B – temperatura de extração; C – tempo de extração; D – temperatura de dessorção ; E – tempo de dessorção; F – velocidade de agitação; G – modificador.

Nessa etapa, foi utilizada a fibra 85 μm PA, que se degrada menos com a imersão em soluções que contém compostos apolares. A análise estatística dos resultados seguiu as mesmas diretrizes da etapa anterior.

4.2.4. Protetor de fibra para análises DI-SPME

A fim de proteger a fibra em imersão direta nas soluções do contato com fragmentos de papel queimado, que poderiam afetar a sua durabilidade, foi necessário desenvolver um dispositivo protetor colocado no frasco para a proteção mecânica da fibra. Na Figura 13, abaixo, é mostrado o protetor de fibra produzido a partir da adaptação de uma ponteira de uma pipeta de 1000,0 μm , cujo material é polipropileno (PP). Ao longo da ponteira foram feitos vários furos de diâmetro de aproximadamente 2 mm, que serviram para permitir a transferência de massa entre a solução e a fibra, bloqueando fragmentos maiores pudessem atingir a fibra.

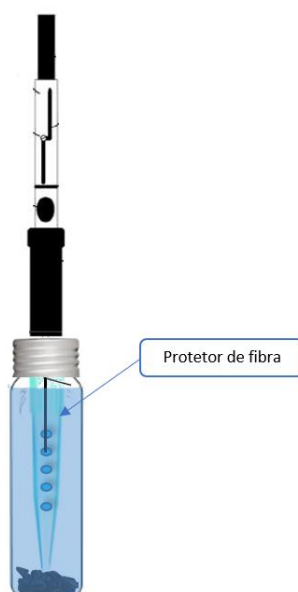


Figura 13: Primeira versão do dispositivo protetor de fibra SPME.

Fonte: Próprio autor (2024), baseado em MENEZES e CARDEAL (2013)⁵³.

Todos os testes do planejamento fatorial foram realizados com esse dispositivo no GC/MS. Só que alguns testes em GCxGC demonstraram a limitação desse dispositivo, já que em alguns casos este se movimentou dentro do frasco durante a agitação, o que levou à quebra da fibra. Além disso, o material pode não apresentar estabilidade suficiente para suportar outras condições além daquelas em que foram utilizadas nos experimentos neste trabalho.

Visando corrigir esses problemas, uma nova versão do dispositivo foi desenvolvida, produzido a partir do polímero Teflon, que apresenta maior estabilidade química e

térmica⁶⁷ e com uma configuração que permitiu que ficasse estável sob agitação. O protetor foi produzido a partir de um tarugo de teflon, com o auxílio de um torno mecânico e de uma micro retífica. Na Figura 14, logo abaixo, é apresentada a nova configuração do dispositivo, que foi desenvolvida ao final do trabalho. Esta configuração apresenta melhor performance em relação ao dispositivo proposto inicialmente.

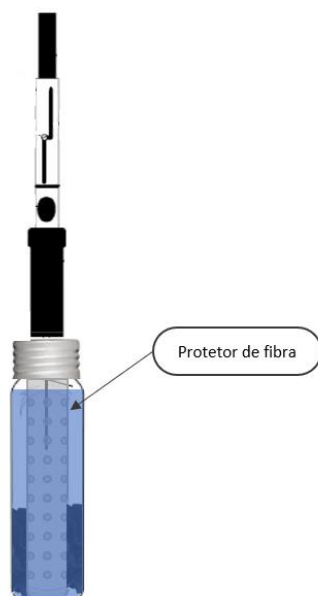


Figura 14: Segunda versão do dispositivo protetor de fibra SPME.

Fonte: Próprio autor (2024), baseado em MENEZES e CARDEAL (2013)⁵³.

Finalmente, apresentam-se, na Tabela 10, as condições obtidas para as variáveis avaliadas no planejamento fatorial fracionário.

4.2.5. Triagem dos fatores que afetam a resolução em GCxGC

Com o objetivo de expandir o número de compostos detectados e a sensibilidade do método de análise de resíduos de incêndio, realizaram-se ensaios no cromatógrafo a gás bidimensional abrangente (GCxGC) Agilent 7890. Por sua vez, os dados cromatográficos foram coletados pelo software *MassHunter*. Nesse equipamento, foi necessário selecionar as variáveis capazes de influenciar a resolução dos compostos. A partir de pesquisas na literatura^{48,61,69}, foram definidas 6 variáveis com seus respectivos níveis. Com esses fatores definidos, um planejamento fatorial fracionário 2^{7-4} , de resolução III⁵⁹, foi utilizado para triagem e otimização. Na tabela 10, a seguir, estão dispostas as condições operacionais fixas do GCxGC, enquanto na Tabela 11 estão os fatores avaliados nos ensaios. Já na Tabela 12 estão dispostos os níveis de

cada fator codificados e, por fim, na Tabela 13 estão os contrastes obtidos no planejamento fatorial fracionário.

Tabela 10: Condições operacionais constantes do GCxGC/QTOFMS/MS.

Parâmetros	Valores
GCxGC	
Liner do Injetor	<i>Splitless</i>
Tempo de purga	1 min
Fluxo de purga	5 mL min ⁻¹
Split	20:1
Temperatura do Injetor	270°C
Corte do solvente	5 min
Coluna 1ª dimensão	HP-5MS
Coluna 2ª dimensão	HP-17Sil
Gás de arraste	Hélio
Temperatura inicial do forno (Ti)	40°C
Tempo de isoterma em Ti	3 min
Temperatura final do forno (Tf)	300°C
Tempo de isoterma em Tf	5 min
Fluxo de gás pós-corrida	1,5 mL min ⁻¹
Temperatura da linha de transferência	300°C
Q-TOFMS/MS	
Temperatura da fonte de íons	230°C
Temperatura do espectrômetro de massas	150°C
Modo de ionização	Ionização por elétrons (EI)
Modo de detecção	<i>Full scan</i>
Faixa de massas	40 – 500 Da
Frequência de aquisição	50 scan s ⁻¹
Corrente do filamento	70 eV

Tabela 11: Condições experimentais avaliadas nos experimentos de injeção líquida em GCxGC/QTOFMS/MS.

Fator	Faixa	Níveis		
		-1	0	1
Período de modulação (H)	-	3 s	5,5 s	8 s
Tempo do jato quente (I)	-	0,2 s	0,35 s	0,5 s
Temperatura do modulador (J) (em relação à Temp. forno)	-	+10°C	+15°C	+20°C
Fluxo de jato frio de N ₂ (K)	-	10 mL min ⁻¹	15 mL min ⁻¹	20 mL min ⁻¹
Taxa de aquecimento do forno (L)	40°C – 130°C	5°C min ⁻¹	7,5°C min ⁻¹	10°C min ⁻¹
	130°C – 260°C	3°C min ⁻¹	4,5°C min ⁻¹	6°C min ⁻¹
Fluxo de gás hélio (M)	-	0,8 mL min ⁻¹	0,9 mL min ⁻¹	1,0 mL min ⁻¹

Tabela 12: Níveis codificados dos fatores avaliados nos experimentos em GCxGC.

Ensaio	Fatores					
	H	I	J	K	L	M
1	-1	-1	-1	1	1	1
2	1	-1	-1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	-1	1	-1
4	1	1	-1	1	-1	-1
5	-1	-1	1	1	-1	-1
6	1	-1	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1	-1	1
8	1	1	1	1	1	1
9	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0

Legenda: H – período de modulação; I – tempo de jato quente; J – temperatura do modulador; K – fluxo de jato; L – taxa de aquecimento do forno; M – fluxo de gás de arraste.

Tabela 13: Contrastes no planejamento fatorial fracionário em GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.

Contraste	Fatores (até 2ª ordem)
H	H + IK + JL
I	I + HK + JM
J	J + HL + IM
K	K + HI + LM
L	L + HJ + KM
M	M + IJ + KL

Legenda: H – período de modulação; I – tempo de jato quente; J – temperatura do modulador; K – fluxo de jato; L – taxa de aquecimento do forno; M – fluxo de gás de arraste.

O preparo das amostras foi realizado similarmente ao que foi feito com a otimização da resolução 1D-GC: com a utilização de uma pipeta de 10 µL, pipetaram-se alíquotas de gasolina e diesel em frascos tipo *vial* de 2 mL. Completou-se o volume com diclorometano grau HPLC, com obtenção de solução final 1,0 mg mL⁻¹. Trocou-se o metanol por diclorometano, pois durante a pesquisa observou-se que este era mais compatível com acelerantes apolares do que o metanol. Dessa vez, contudo, gasolina e diesel foram analisados juntos. Os volumes foram definidos a partir de injeções anteriores em diferentes concentrações, para obtenção de diagramas com sinais quantificáveis.

Nesse sentido, a resposta avaliada foi a resolução entre picos de todos os compostos identificados no diagrama que obtivessem índices de similaridade com a biblioteca NIST 17 maiores do que 80%. Diferentemente da resolução calculada em 1D-GC, a resolução nesse caso é fornecida pelo software *GC Image*, a partir de fórmulas diferentes daquelas encontradas na literatura para resolução unidimensional. Para aqueles valores faltantes, atribuiu-se o valor de resolução média normalizada para o respectivo ensaio.

Além da maximização da resolução entre picos, aplicou-se uma avaliação de ortogonalidade desenvolvida por Camenzuli e Schoenmakers (2014)²⁰, chamada de Equações Asterisco. Elas explicitam o grau de dispersão dos picos ao redor de quatro retas, Z_+ , Z_- , Z_1 e Z_2 , definidas pelos autores para dividir o espaço cromatográfico, conforme está disposto na Figura 15. Neste trabalho, o grau de ortogonalidade cada ensaio (A_0) é obtido, cujo valor varia de 0 (não ortogonal) a 1 (ortogonal). As equações desenvolvidas pelos autores são reproduzidas aqui nas Eqs.(7)-(16), vistas logo adiante.

$$t_{R,norm(i)}^j = \frac{t_{R(i)}^j - t_{R(1)}^j}{t_{R(n)}^j - t_{R(1)}^j} \quad (7)$$

$$S_{Z_-} = \sigma\{t_{R,norm(i)}^1 - t_{R,norm(i)}^2\} \quad (8)$$

$$S_{Z_+} = \sigma\{t_{R,norm(i)}^2 - (1 - t_{R,norm(i)}^2)\} \quad (9)$$

$$S_{Z_1} = \sigma\{t_{R,norm(i)}^1 - 0,5\} \quad (10)$$

$$S_{Z_2} = \sigma\{t_{R,norm(i)}^2 - 0,5\} \quad (11)$$

$$Z_- = |1 - 2,5 \times |S_{Z_-} - 0,4|| \quad (12)$$

$$Z_+ = |1 - 2,5 \times |S_{Z_+} - 0,4|| \quad (13)$$

$$Z_1 = 1 - |2,5 \times \sqrt{2} \times S_{Z_1} - 1| \quad (14)$$

$$Z_2 = 1 - |2,5 \times \sqrt{2} \times S_{Z_2} - 1| \quad (15)$$

$$A_0 = \sqrt{Z_- \times Z_+ \times Z_1 \times Z_2} \quad (16)$$

Em que:

$t_{R,i}^j$ = Tempo de retenção do composto i na dimensão j (1ª ou 2ª);

$t_{R,1}^j$ = Tempo de retenção do 1º composto detectado na dimensão j (1ª ou 2ª);

$t_{R,n}^j$ = Tempo de retenção do último (n-ésimo) composto detectado na dimensão j (1ª ou 2ª);

$t_{R,norm(i)}^j$ = Tempo de retenção normalizado do composto i na dimensão j (1ª ou 2ª);

$\sigma\{ \}$ = Desvio-padrão dos resultados;

S_{Z+} = Dispersão dos picos em relação à linha Z_+ ;

S_{Z-} = Dispersão dos picos em relação à linha Z_- ;

S_{Z1} = Dispersão dos picos em relação à linha Z_1 ;

S_{Z2} = Dispersão dos picos em relação à linha Z_2 ;

A_0 = Grau de ortogonalidade.

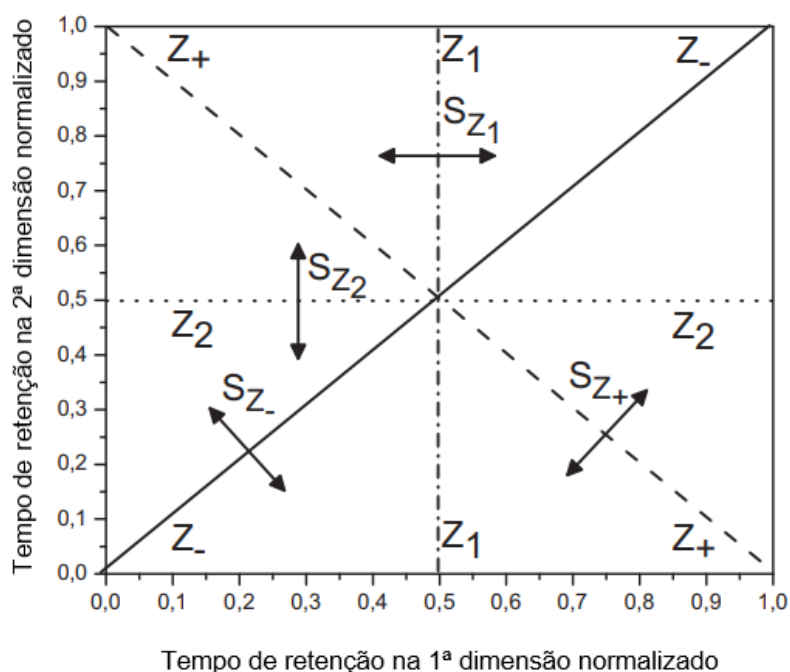


Figura 15: Representação gráfica dos princípios das Equações Asterisco.
Fonte: Adaptado de Camenzuli e Schoenmakers (2014)²⁰.

Os cálculos explicitados acima foram aplicados para a obtenção do valor de ortogonalidade nos mesmos ensaios realizados na triagem dos fatores que afetam a resolução em GCxGC e, portanto, não foram necessários realizar novos experimentos para obtenção da triagem dos fatores que afetam a ortogonalidade em GCxGC.

4.2.6. Análises quimiométricas

Com as condições adequadas do tanto de GCxGC quanto de DI-SPME, procedeu-se a etapa de queima com a adição de mais dois acelerantes além de gasolina (classe

ASTM: gasolina) e diesel (classe ASTM: destilado de petróleo): thinner comercial (classe ASTM: oxigenados) e aguarrás (classe ASTM: destilado de petróleo). Esses foram selecionados por serem líquidos combustíveis de fácil acesso, que possivelmente poderiam ser utilizados por incendiários. Assim foram realizadas 12 queimas, sendo triplicatas de queima de papel + cada um dos acelerantes. O procedimento de queima foi idêntico ao realizado na etapa 4.2.2, exceto pela aferição de massa das amostras de papel antes da dopagem e queima e após esses procedimentos, em uma balança analítica e pela adição de 300,0 μL de acelerante.

Além de obter mais conhecimento sobre os perfis de queima com diferentes acelerantes, foi possível avaliar diferenças e similaridades entre amostras, através do uso de ferramentas quimiométricas. Dessa forma, aqueles compostos detectados com índices de similaridade acima de 80% com os espectros da biblioteca NIST 17 foram selecionados, além de estar presente em, pelo menos, duas das três replicatas avaliadas.

Inicialmente, construiu-se uma matriz contendo todos os compostos identificados na análise nas colunas e as amostras nas linhas. A matriz foi preenchida com os respectivos volumes de pico de cada composto em cada amostra. Na ocorrência de compostos faltantes em alguma replicata, esse valor foi substituído pela média dos resultados das outras replicatas, conforme Gromski *et al.* (2014)³⁶. A matriz obtida então passou por um pré-tratamento de autoescalamamento, em que cada elemento foi subtraído pelo valor médio e dividido pelo desvio-padrão da respectiva coluna.

Posteriormente, foi aplicada a Análise de Componentes Principais (*Principal Component Analysis* - PCA)^{13,29}, com o objetivo de selecionar compostos marcadores de queima com cada tipo de acelerante e, portanto, valorizar distinções entre amostras. O método utilizado aqui foi a decomposição em valores singulares (SVD, em inglês), técnica mais utilizada para obtenção das matrizes de escores e pesos^{13,29}.

Também foram aplicadas a Análise por Agrupamentos Hierárquicos (*Hierarchical Cluster Analysis* - HCA)^{13,29} e cálculo do Coeficiente de Correlação de Pearson^{66,81}, com objetivo de avaliar similaridades entre amostras. O método de distância entre amostras utilizado no HCA foi a “distância euclidiana” e o método de distância entre grupos utilizado foi o “vizinho mais próximo”^{13,29}.

Todos as análises acima foram realizadas com o auxílio do software Octave, inclusive para plotagem de gráficos.

4.2.7. Validação do método DI-SPME-GCxGC/TOFMS/MS

Por fim, a validação do método ocorreu com base no guia de validação da Eurachem (2014)⁴⁹ e de WENZL *et al.* (2016)⁸³. As figuras de mérito avaliadas foram: seletividade, linearidade, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), repetibilidade e precisão intermediária.

Os compostos considerados para análise foram hidrocarbonetos lineares com 14-18 carbonos. Na curva de calibração, avaliou-se a faixa 10,0 – 500,0 µg L⁻¹, com duplicatas ou triplicatas em cada nível da curva.

Já para o cálculo de seletividade, fez-se um teste t de *Student* entre os volumes de picos médios obtidos a partir de amostras aquosas dopadas com uma solução padrão de C15-C18 com e sem a matriz de papel queimado. Os níveis considerados para composto foram os seguintes: 200 µg L⁻¹ (C14), 100 µg L⁻¹ (C15), 200 µg L⁻¹ (C16), 100 µg L⁻¹ (C17), 50 µg L⁻¹ (C18). Esses mesmos níveis foram considerados para o cálculo de reprodutibilidade e precisão intermediária.

Para o cálculo de LOD e LOQ, considerou-se o que está disposto em WELZL *et al.* (2016)⁸³, em que se obtém uma curva de calibração com pontos próximos ao LOD esperado, do tipo ($y = A \cdot x + B$), em que A e B são os termos angular e linear da reta. A partir de dados estatísticos da curva, conforme exposto nas Eqs.(17) e (18), a seguir, calculam-se LOD e LOQ.

$$LOD = 3,3 \times \frac{\sigma_B}{A} \quad (17)$$

$$LOQ = 10 \times \frac{\sigma_B}{A} \quad (18)$$

Em que:

LOD – Limite de detecção;

LOQ – Limite de quantificação;

σ_B = Desvio-padrão do coeficiente linear da reta;

A = Coeficiente angular da curva de calibração.

4.2.8. Avaliação da sustentabilidade dos métodos

No trabalho de Pena-Pereira *et al.* (2020)⁶⁵, é desenvolvido um sistema métrico para cálculo da sustentabilidade do método, denominado AGREE (*Analytical GREENness Metric Approach*) avaliada em 12 princípios, a saber: técnicas analíticas diretas, mínimo tamanho de amostras, medidas *in situ*, mínimo número de etapas, métodos automatizados e miniaturizados, evitar derivatização, mínima geração de resíduos, métodos multianalitos, economia de energia, reagentes de fontes renováveis, reagentes de menor toxicidade e, por fim, perigo reduzido para o operador e meio ambiente. Também foi desenvolvido um software com *download* livre em que é possível converter esses 12 princípios em valores que, por sua vez, compõem uma pontuação final em escala unitária, sendo que quanto mais próximo a 1, mais sustentável é o método. Ao final, o software fornece um pictograma indicativo da performance do método em cada princípio avaliado, com auxílio de uma escala de cores.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Otimização da resolução cromatográfica 1D-GC

Nesta primeira etapa, o objetivo foi maximizar a resolução entre compostos detectados a partir da análise cromatográfica de gasolina e diesel. Esses acelerantes de queima foram utilizados devido a sua pronta disponibilidade no mercado e serem mais explorados para análise de resíduos de incêndio na literatura. Os experimentos mostrados a seguir foram obtidos a partir do uso do cromatógrafo a gás GCMS-QP2010 Ultra, equipado com o software GCMS *Solution*.

5.1.1. Otimização para gasolina

Na Tabela 14 estão dispostos os resultados para os ensaios realizados em injeção líquida de gasolina diluída em metanol, proporção 1:100. De forma complementar, será trazido aqui o cromatograma referente ao ensaio 3, que obteve o melhor resultado e está disposto na Figura 16.

Tabela 14: Resolução média para cada ensaio no planejamento CCD - gasolina.

Ensaio	Resolução média normalizada	Número de compostos considerados
1	0,744332	81
2	0,595854	61
3	0,767718	83
4	0,611919	57
5	0,729285	82
6	0,593634	58
7	0,640262	63
8	0,696518	73
9	0,686761	74
10	0,688088	72
11	0,660836	74

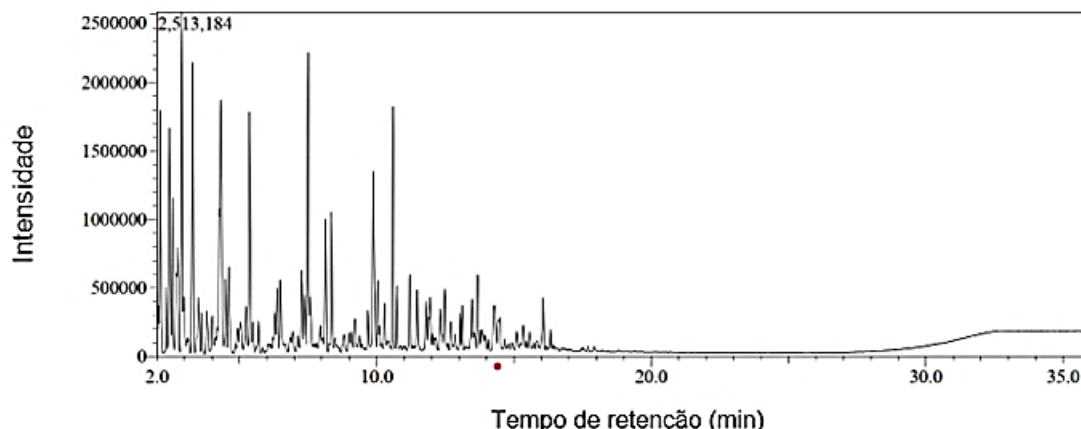


Figura 16: Cromatograma *full scan* referente à injeção líquida em GC/qMS - ensaio 3 - gasolina.
Fonte: Próprio autor (2024).

A partir do planejamento composto central (CCD)⁵⁹, foi possível avaliar o efeito da temperatura e do fluxo de gás de arraste em um modelo quadrático, sendo possível encontrar as melhores condições dentro do espaço experimental utilizado. A fim de proceder a tomada de decisão, considerou-se o nível de confiança de 95%. Na Eq.(19), abaixo, é possível ver o modelo completo.

$$\hat{y} = 0,68 (\pm 0,01) - 0,062 (\pm 0,008) \times A + 0,02 (\pm 0,02) \times B - 0,004 (\pm 0,010) \times A^2 - 0,001 (\pm 0,01) \times B^2 - 0,001 (\pm 0,011) \times A \times B \quad (19)$$

A partir disso, pode-se perceber que somente o termo (A), relativo à taxa de aquecimento do forno, é significativo dentro dos níveis das variáveis selecionadas. Na Tabela 15, mostrada a seguir, a análise de variância (ANOVA) do modelo permitiu concluir que não há falta de ajuste, pois o *valor-p* é superior a 5% e que o coeficiente de determinação (R^2) é de 92,42%.

Tabela 15: ANOVA do modelo CCD - gasolina.

Fonte	SQ	GL	MQ	Valor-p
Modelo	0,032669	5	0,006534	0,008
Linear	0,032537	2	0,016269	0,002
Taxa de aquecimento do forno (A)	0,030767	1	0,030767	0,001
Fluxo de gás He (B)	0,001770	1	0,001770	0,129
Quadrático	0,000118	2	0,000059	0,898
A*A	0,000118	1	0,000118	0,659
B*B	0,000007	1	0,000007	0,914

Tabela 15: Continuação.

Fonte	SQ	GL	MQ	Valor-p
Interação 2				
fatores	0,000013	1	0,000013	0,881
A*B	0,000013	1	0,000013	0,881
Erro	0,002681	5	0,000536	
Falta de ajuste	0,002233	3	0,000744	0,240
Erro puro	0,000448	2	0,000224	
Total	0,035350	10		
Variância explicada	0,924158			

A análise de resíduos está disposta no Apêndice 1, mas é importante salientar que os resíduos apresentaram um valor médio igual a zero ao nível de 95% de confiança, não eram correlacionados, além de não haver *outliers*. Por outro lado, a avaliação de homocedasticidade não foi possível, pois só há replicatas no ponto central.

Além disso, a partir do modelo foi possível obter um diagrama de superfície de respostas, conforme a Figura 17. Assim, pode-se observar que a melhor condição para o sistema foi obtida quando a taxa de aquecimento está no nível baixo (-1), correspondente ao valor de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, enquanto que o fluxo de gás de arraste, não significativo ao nível de confiança de 95%, pode ser considerado no nível mais baixo (-1), cujo valor real é de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$.

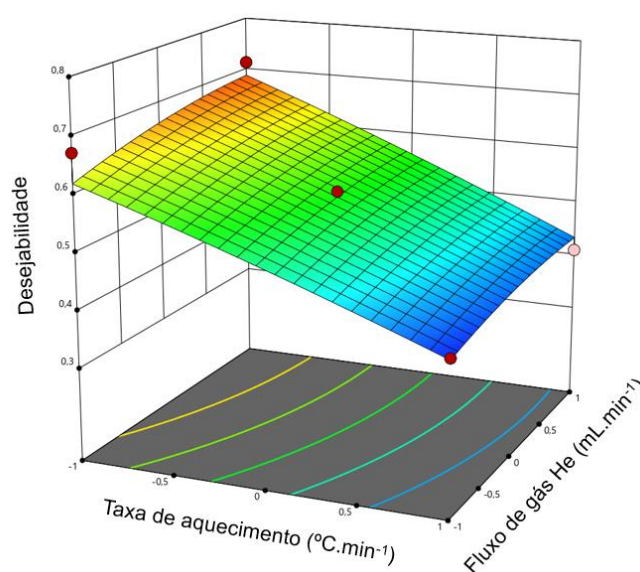


Figura 17: Gráfico de superfície de resposta do modelo CCD - gasolina.
Fonte: Próprio autor (2024).

5.1.2. Otimização para o diesel

De igual modo, analisaram-se os 11 ensaios com a solução de diesel 1:100, para obtenção de um modelo CCD e, partir disso, obter as condições otimizadas. Na Tabela 16, estão expostos os valores obtidos para resolução a partir da função desejabilidade. Também está disposto aqui o cromatograma referente ao ensaio 5, que obteve o maior valor de resolução, visto na Figura 18.

Tabela 16: Resolução média entre picos no planejamento CCD - diesel.

Ensaio	Resolução média normalizada	Número de compostos considerados
1	0,669846	76
2	0,578913	48
3	0,674776	76
4	0,607995	54
5	0,740988	91
6	0,578280	45
7	0,591214	59
8	0,630860	62
9	0,611497	65
10	0,602896	64
11	0,622507	66

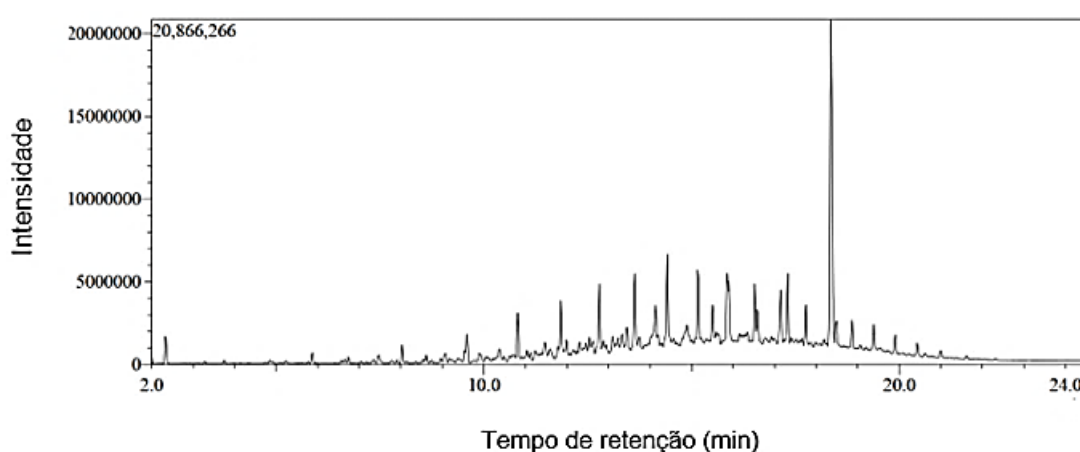


Figura 18: Cromatograma *full scan* referente à injeção líquida em GC/qMS - ensaio 5 - diesel.
Fonte: Próprio autor (2024).

Com base nesses resultados, obtiveram-se o modelo CCD, visto na Eq.(20), a seguir, e a Tabela 17, que contém a ANOVA aplicada ao modelo CCD. A partir desses resultados, depreende-se que somente a taxa de aquecimento é estatisticamente significativa ao nível de confiança de 95%, nos níveis avaliados neste trabalho.

$$\hat{y} = 0,612 (\pm 0,008) - 0,048 (\pm 0,008) \times A + 0,01 (\pm 0,01) \times B - 0,023 (\pm 0,006) \times A^2 - 0,0012 (\pm 0,0017) \times B^2 + 0,006 (\pm 0,007) \times A \times B \quad (20)$$

Entretanto, diferentemente do que ocorreu com o modelo para a gasolina, aqui há um termo quadrático significativo, também relativo à taxa de aquecimento. Além disso, o modelo desenvolvido possui coeficiente de determinação (R^2) de 0,9621. A análise de resíduos é exposta no Apêndice 1, mas convém ressaltar aqui que não houve *outliers* no modelo, além dos resíduos não serem correlacionados e possuírem média igual a zero ao nível de 95% de confiança. Igualmente ao modelo anterior, não foi possível avaliar homocedasticidade, já que não havia replicatas em todos os pontos.

Tabela 17: ANOVA do modelo CCD - diesel.

Fonte	SQ	GL	MQ	Valor-p
Modelo	0,023360	5	0,004672	0,001
Linear	0,019815	2	0,009908	0,000
Taxa de aquecimento do forno (A)	0,018800	1	0,018800	0,000
Fluxo de gás He (B)	0,001015	1	0,001015	0,066
Quadrático	0,003399	2	0,001699	0,021
A*A	0,003390	1	0,003390	0,010
B*B	0,000009	1	0,000009	0,837
Interação 2 fatores	0,000146	1	0,000146	0,414
A*B	0,000146	1	0,000146	0,414
Erro	0,000921	5	0,000184	
Falta de ajuste	0,000728	3	0,000243	0,298
Erro puro	0,000193	2	0,000097	
Total	0,024281	10		
Variância explicada	0,962069			

Ademais, na Figura 19 está disposto o gráfico de superfície obtido a partir dos resultados acima, em que é possível observar que a máxima separação dos compostos é obtida com a menor taxa de aquecimento, ou seja, $20^\circ\text{C min}^{-1}$. Já que o fluxo de gás de arraste não é estatisticamente significativo, $0,8 \text{ mL min}^{-1}$ (nível baixo) pode ser escolhido.

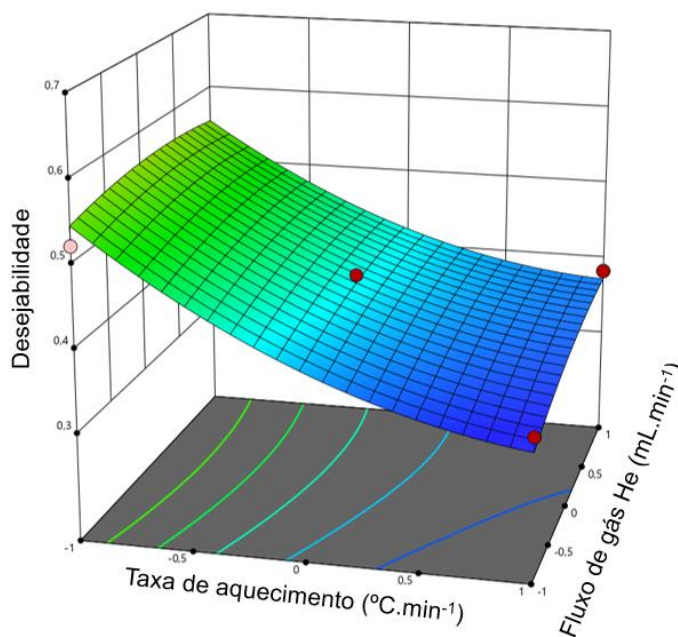


Figura 19: Gráfico de superfície de resposta do modelo CCD - diesel.
Fonte: Próprio autor (2024).

5.1.3. Início do cromatograma

Todos os ensaios acima foram realizados com um programa de temperatura contendo um período isotérmico inicial de 5 minutos, sob 40°C. A fim de reduzir esse tempo, avaliaram-se diferenças entre os valores médios de resolução (calculada de acordo com os procedimentos anteriores) entre os períodos 2 min – 3 min (isotérmico), 3 min – 4 min (isotérmico), 4 min – 5 min (isotérmico) e 5 min – 6 min (aquecimento). Através do intervalo de confiança para cada valor médio, foi possível realizar comparações. Na Figura 20, a seguir, é possível visualizar o intervalo de confiança para cada período.

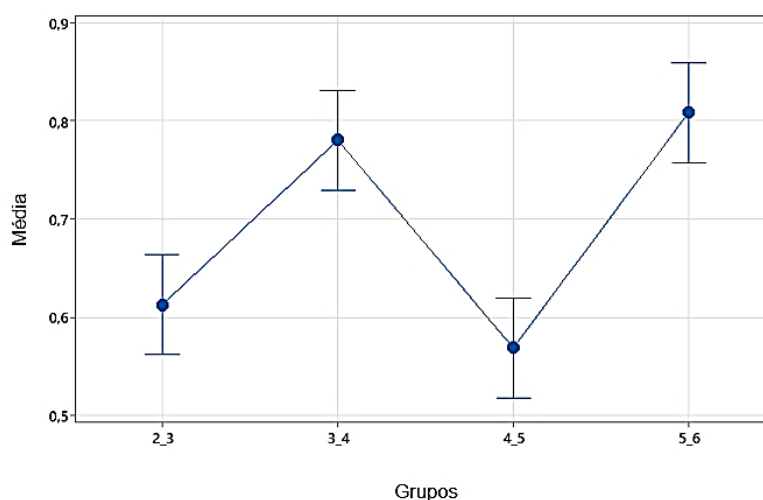


Figura 20: Gráficos de intervalos de confiança da resolução média (2 min – 6 min) no cromatograma.
Fonte: Próprio autor (2024).

Infere-se dos dados dispostos acima que não há diferença estatística entre o período 5 min – 6 min e 3 min – 4 min, além de serem superiores ao período 4 min – 5 min. Dessa forma, não há vantagem em manter um período isotérmico superior a 3 min, sendo possível começar a aquecer o forno a partir desse ponto. Um período isotérmico de 3 min é necessário para promover a estabilização dos compostos eluídos, principalmente aqueles mais voláteis.

5.1.4. Programa cromatográfico completo

Em ensaios apresentados aqui é possível perceber que compostos presentes na gasolina eluem majoritariamente na faixa entre 40°C e 220°C (Figura 16), enquanto os compostos que compõem o diesel eluem na faixa entre 40°C e 300°C (Figura 18). Assim sendo, na faixa 40°C-220°C optou-se por utilizar as condições otimizadas para a gasolina, ou seja, taxa de aquecimento do forno de 10°C min⁻¹ e fluxo de gás de Hélio de 0,8 mL min⁻¹. Já para a faixa de 220°C-300°C, optou-se em levar em consideração as condições otimizadas para o diesel, ou seja, taxa de aquecimento de 20°C min⁻¹ e fluxo de gás de arraste de 0,8 mL min⁻¹. O período isotérmico inicial foi de 3 min a 40°C e o período isotérmico final foi de 5 min a 300°C, totalizando 30 min de corrida. Em síntese, o programa cromatográfico completo está disposto abaixo, Tabela 18.

Tabela 18: Condições otimizadas do método para GC/qMS.

Parâmetros	Valores
Fluxo de gás He	1,4 mL min ⁻¹
	40°C (3 min)
Programa de temperatura do forno	40°C – 220°C (10°C min ⁻¹)
	220°C – 300°C (20°C min ⁻¹)
	300°C (5 min)
Tempo total de análise	30 min

A estratégia adotada aqui foi baseada em um trabalho de Flumignan *et al.* (2008)³¹. Lá, eles otimizaram, por meio de um planejamento fatorial de 3 níveis completo, a resolução cromatográfica com a variação dos fatores: fluxo de gás de arraste e a taxa de aquecimento. Os autores fizeram a injeção líquida de gasolina em GC/MS, avaliando taxas de aquecimento de 1,1 – 2,25°C min⁻¹, enquanto o fluxo de gás foi avaliado na faixa 0,5 – 0,9 mL min⁻¹. Ali, foi possível encontrar condições que reduziram o tempo de análise, com resolução média satisfatória. Aqui, cabe ressaltar que os autores encontraram regiões do cromatograma em que os dois fatores foram importantes (no início do cromatograma), região em que o fluxo de gás foi mais

importante (no final do cromatograma) e uma região em que a taxa de aquecimento foi mais importante (na região intermediária). Em contraste, no trabalho desenvolvido aqui, a taxa de aquecimento foi o fator mais importante para controle da resolução cromatográfica.

A propósito de comparação, no trabalho de Pasternak *et al.* (2022)⁶⁴, é utilizado um programa de aquecimento do forno do GC/MS que possui duração inferior ao apresentado neste trabalho, 17,5 min. Os autores utilizaram amostras reais de incêndio coletadas pelo laboratório de ciência forense da polícia de Israel, contendo gasolina e destilados de petróleo, tal como diesel e aguarrás. Entretanto, eles utilizaram fluxo de hélio de 1,2 mL min⁻¹, superior ao valor obtido aqui. Essa redução torna-se ainda mais significativa em relação ao trabalho de Aldrich e colaboradores (2020)², que analisam amostras de carpetes (matriz polimérica) queimadas com gasolina e querosene em busca de compostos marcadores. Nesse trabalho, foi utilizado um fluxo de gás de 1,7 mL min⁻¹, além das taxas de aquecimento serem bastante superiores às utilizadas aqui, de até 60°C min⁻¹, mas que serviu ao propósito de investigação do perfil de queima pelos autores.

5.2. Queima de matriz com acelerante e análise por HS-SPME

5.2.1. Triagem dos fatores que afetam a extração por HS-SPME

Com a obtenção do programa cromatográfico, a etapa posterior foi a triagem dos fatores que afetam a extração de compostos dos resíduos de incêndio. Neste trabalho, os tipos de resíduos foram simplificados para matrizes dopadas com acelerantes de queima, a saber, gasolina e diesel. Foi escolhido o Planejamento Fatorial Fracionário⁵⁹ 2⁷⁻⁴_{III}, já que é possível, com poucos experimentos, obter informações importantes sobre o sistema em análise. Foram realizados 11 ensaios e os resultados, decorrentes do valor médio normalizado, foi similar ao realizado para a resolução. Além disso, foi atribuído valor igual a 1 para todas aquelas intensidades de sinal que fossem superiores a 3.000.000 (compostos do diesel) e 500.000 (compostos da gasolina), considerado a partir de observações de cromatogramas. Em compostos que estivessem presentes nos dois combustíveis, conforme a norma ASTM E1618-14¹⁰, considerou-se o menor valor (500.000).

Os valores considerados para análise estão dispostos na Tabela 19, em seguida.

Tabela 19: Intensidade de sinal média em ensaios de resíduos de incêndio em HS-SPME-GC/qMS.

Ensaios	Intensidade média normalizada	Número de compostos considerados
1	0,128	16
2	0,302	19
3	0,855	27
4	0,521	18
5	0,581	25
6	0,725	26
7	0,845	20
8	0,270	20
9	0,342	13
10	0,242	11
11	0,210	10

Em conformidade ao disposto até aqui, na Figura 21 é apresentado o cromatograma do ensaio 3, que obteve o melhor resultado conforme a Tabela 20.

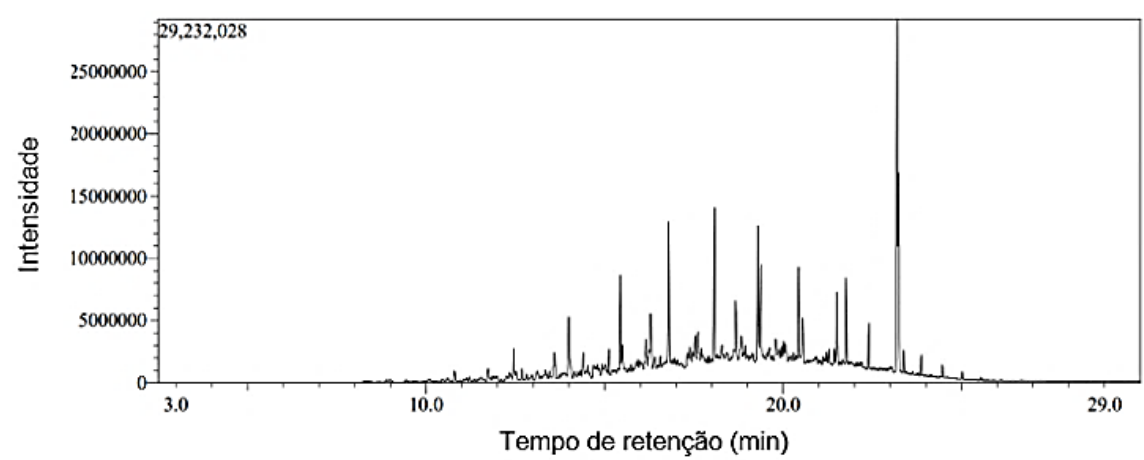


Figura 21: Cromatograma *full scan* referente ao método HS-SPME-GC/qMS - ensaio 3.
Fonte: Próprio autor (2024).

A partir disso, na Figura 22, a seguir, está disposto o gráfico normal de efeitos padronizados dos contrastes avaliados aqui.

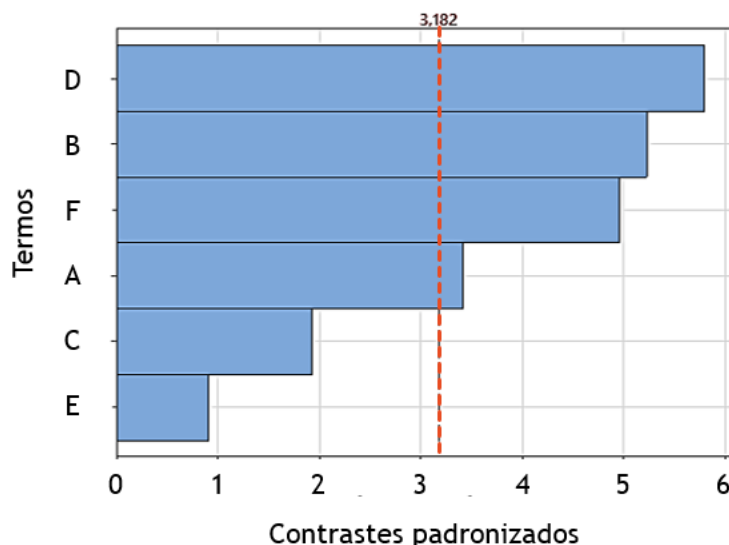


Figura 22: Gráfico de Pareto para o método HS-SPME-GC/qMS para resíduos de incêndio.
Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: A – tempo de equilíbrio; B – temperatura de extração; C – tempo de extração; D – temperatura de dessorção; E – tempo de dessorção; F – velocidade de agitação.

Percebe-se, pela análise do gráfico, que os contrastes contendo os fatores A (tempo de equilíbrio), B (temperatura de extração), D (temperatura de dessorção) e F (velocidade de agitação) são estatisticamente significativos ao nível de confiança de 95%. De acordo com a estrutura de aliases, os fatores de 2ª ordem que estão juntos a esses fatores principais também podem ser significativos, mas não foram avaliados aqui. Desse modo, só é possível avaliar cada fator em seus níveis máximos ou mínimos, o que já é suficiente para o propósito de obtenção do método.

Assim, o tempo de equilíbrio no nível baixo (3 min), temperatura no nível alto (100°C), temperatura de dessorção no nível baixo (220°C) e agitação no nível baixo (250 rpm) maximizaram a resposta e foram considerados. Já o tempo de extração foi considerado no nível baixo (2 min), igualmente para o tempo de dessorção (30 s). As condições otimizadas estão dispostas na Tabela 20, a seguir.

Tabela 20: Condições experimentais otimizadas para o método HS-SPME.

Fator	Condição
Tempo de equilíbrio	3 min
Temperatura de extração	100°C
Tempo de extração	2 min
Temperatura de dessorção	220°C
Tempo de dessorção	0,5 min
Velocidade de agitação	250 rpm

Por fim, vale a pena falar sobre a curvatura do modelo. No planejamento fatorial consideram-se fatores lineares para construção do modelo. Contudo, é possível avaliar sua curvatura, conforme pode ser visto na Figura 23, abaixo, em que se percebe que o ponto central está distante do valor previsto a partir das extremidades, indicando uma curvatura do modelo.

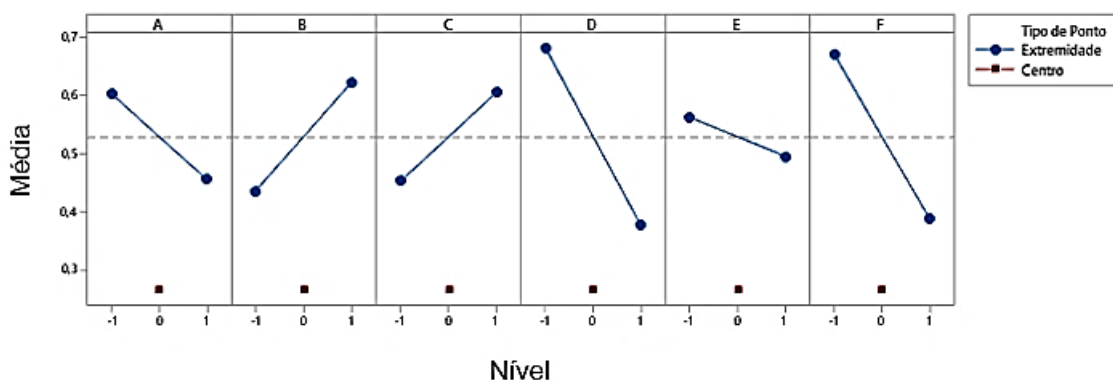


Figura 23: Gráfico de contrastes para o método HS-SPME-GC/qMS para resíduos de incêndio.
Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: A – tempo de equilíbrio; B – temperatura de extração; C – tempo de extração; D – temperatura de dessorção; E – tempo de dessorção; F – velocidade de agitação.

5.2.2. Comparação do método HS-SPME-GC/qMS com a literatura

Esses resultados estão em linha com outros autores que também utilizaram o mesmo tipo de fibra SPME. Aldrich *et al.* (2020)², por exemplo, utilizaram um período de 30 min para extração de resíduos de gasolina e querosene em amostras de carpete que, contudo, foi realizada à temperatura de 30°C. Já Bogdal e colaboradores (2022)¹⁸ aplicaram um período de 5 min para extração de resíduos de gasolina de materiais diversos (papel, polímeros, coberturas de pisos, etc.) à temperatura de 80°C. Por outro lado, Fettig *et al.* (2014)³⁰, que analisaram resíduos de queima de carpete dopados com gasolina e diesel, aplicaram um período de extração de 30 min, só que à temperatura de 50°C (gasolina) e 70°C (diesel). Por fim, Kruger *et al.* (2014)⁴³, analisando materiais domésticos queimados com uma mistura gasolina/diesel (1:1), utilizaram um tempo de extração de 30 min, à 50°C. Ao observar essas condições experimentais, é possível notar a tendência inversamente proporcional entre a temperatura e o tempo de extração necessário. Nos trabalhos citados acima, não há informações sobre a sensibilidade, sendo trabalhos de análise semiquantitativa.

Não foram obtidos na pesquisa bibliográfica trabalhos que otimizassem as condições de amostragem por SPME em análise de resíduos de incêndios por meio de planejamento experimental. Normalmente, só são publicadas as condições

cromatográficas e de SPME, sem entrar em maiores detalhes. O objetivo dos trabalhos é discutir sobre os perfis de queima. Provavelmente, os autores devem testar condições a partir da técnica de “uma variável por vez” e publicaram apenas os resultados. Dessa forma, este trabalho poderá trazer luz à possibilidade de aplicação de mais ferramentas de análise estatística multivariada aos trabalhos.

Em linha com a abordagem estatística adotada nesta pesquisa, em um trabalho desenvolvido por Misolas e colaboradores (2024)⁵⁴, foi otimizada a etapa de dessorção térmica das tiras de carvão ativado (*Activated Carbon Strips* - ACS), ao invés do uso de solventes. As amostras que eles utilizaram eram compostas por produtos domésticos diversos (madeira de pino, lençol de algodão, papel, cortiça, carpetes de poliéster, etc.) queimados com gasolina e diesel. Eles aplicaram um planejamento Box-Behnken para otimização das variáveis tempo, temperatura de dessorção, além de velocidade de agitação. Como resultado, todas as três variáveis foram importantes, só que o nível de agitação e velocidade em seu nível mais alto (140°C e 750 rpm), enquanto o tempo era otimizado em nível mínimo (30 min), que posteriormente foi reduzido para 5 minutos. Esse resultado é relevante, pois foi um dos poucos trabalhos em análise de resíduos de incêndios que trouxeram essa abordagem de otimização de condições experimentais por planejamento experimental, como foi a abordagem desta pesquisa.

5.2.3. Comparação entre tipos de fibras SPME

Por fim, com base nos resultados apresentados com a fibra 50 µm/30 µm DVB/CAR/PDMS, resolveu-se aplicar as mesmas condições com a utilização da fibra 100 µm PDMS, fibra mais utilizada em análise de resíduos de incêndio por SPME. Para tal, foram levadas em consideração as intensidades de sinal de alcanos lineares na faixa C10-C27, cujos valores respectivos são observados na Figura 24.

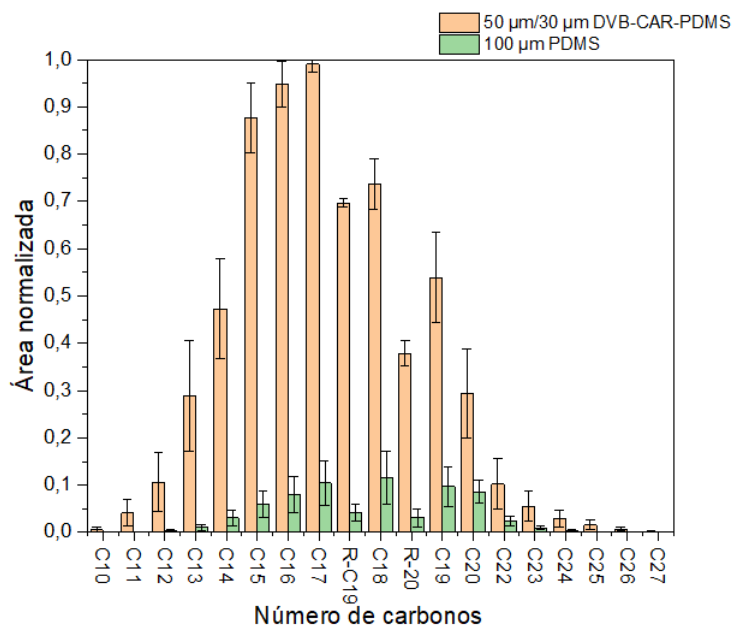


Figura 24: Comparação entre capacidade de extração entre fibras SPME em análise de resíduos de incêndio.

Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: Cn – Alcanos lineares com “n” átomos de carbono; R-19 – 2,6,10,14-tetrametil-pentadecano; R-20 - 2,6,10,14-tetrametil-hexadecano

Ao observar a figura acima, percebe-se que a intensidade de sinal para a fibra 50 µm/30 µm DVB/CAR/PDMS foi superior à 100 µm PDMS. Uma das possíveis explicações para esse fato é o mecanismo de sorção de compostos e a temperatura de extração. A polímero PDMS apresenta um mecanismo de sorção por absorção, enquanto a junção de polímeros DVB/CAR/PDMS apresenta um mecanismo de adsorção. Por serem mecanismos diferentes, as fibras podem apresentar comportamento distinto sob efeito da temperatura, tal como uma interação intermolecular menos intensa em absorção e maior facilidade de dessorção de compostos⁴⁰. Um exemplo disso é que, de acordo com a ASTM E-1618¹⁰, a temperatura de extração não deve ultrapassar 80°C para a fibra com PDMS, senão ocorre a dessorção de compostos e deslocamento de perfil de menos voláteis para mais voláteis.

Como exemplo, tem-se o trabalho de Capistran (2024)²¹, utilizando a técnica *fast-GC/MS*, utilizou a fibra 100 µm PDMS por 80°C por 5 min. Como a temperatura aqui foi fixada em 100°C, esse fato pode ter levado à dessorção de compostos desta, enquanto a fibra DVB/CAR/PDMS não apresentou esse efeito de forma significativa.

As condições aplicadas aqui para fibra 100 µm PDMS com relação a tempo e temperatura de extração são similares àquelas empregadas por Swierczynski *et al.*

(2020)⁷⁵, cuja diferença se dá no tempo de extração (3 min). Os autores analisaram algodão, papelão e carpete dopados com gasolina e conseguiram detectar compostos presentes nessas matrizes queimadas até 7 dias após a queima, mesmo armazenadas em uma espécie de câmara de exaustão. Em uma próxima etapa do trabalho, será determinado o período máximo em que as amostras poderão ser analisadas pelo método desenvolvido aqui.

5.2.4. Aplicação de conceitos de química verde ao método HS-SPME-GC/qMS

Devido à necessidade de avaliar a sustentabilidade de todos os métodos desenvolvidos em química, aplicou-se aqui uma metodologia criada por Pena-Pereira *et al.* (2020)⁶⁵, que avalia os impactos ambientais e de segurança dos métodos analíticos desenvolvidos (*Analytical Greenness Metric* - AGREE). Na Figura 25, a seguir, está presente o resultado do teste do método HS-SPME-GC/qMS desenvolvido aqui.

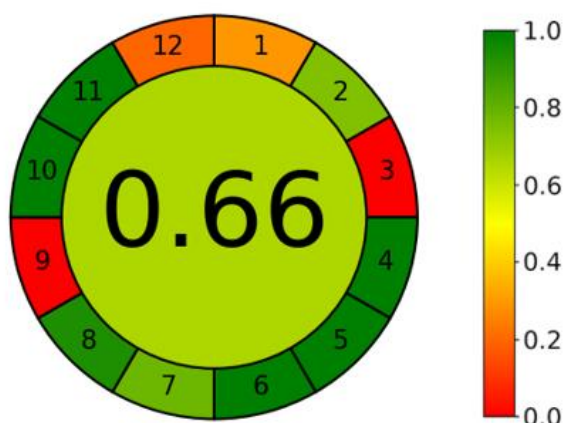


Figura 25: Resultados de análise AGREE para o método HS-SPME-GC/qMS com escala de cores, de acordo com Pena-Pereira *et al.* (2020)⁶⁵.
Fonte: Próprio autor (2024).

A partir da análise do resultado, existem 3 fatores que ocasionam as maiores perdas de pontos. Os fatores 1 e 3 estão relacionados às medidas realizadas à amostragem e medidas *in situ*. Como o método exige instrumentação de laboratório (GC/qMS), é necessário a coleta, transporte e armazenamento das amostras em local distinto daquele de amostragem. Já no fator 9 é quantificado o gasto de energia dos equipamentos envolvidos na análise. O cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas consome mais do que 1,5 kWh por amostra, um valor alto considerando outros dispostos para análise. Por outro lado, o método é considerado “verde”, pois não há consumo de solvente (item 6, 10 e 11) e poucos resíduos (item 7), além de ser realizado em poucos passos (item 4) e ser automatizado (item 5),

levando a menor manipulação de amostra. Nesse mesmo método, um número significativamente grande de compostos pode ser detectado em uma única análise (item 8). Para detecção de gasolina e diesel neste trabalho, por exemplo, mais de 100 compostos foram detectados em uma corrida de 30 minutos.

5.3. Análise de resíduos de incêndio por DI-SPME

5.3.1. Triagem dos fatores que afetam a extração por HS-SPME

Os resíduos de incêndio impõem um desafio de análise por apresentar, quando há, quantidades reduzidas de acelerantes de queima, além de diversos outros compostos advindos da matriz e de sua pirólise. A extração por HS-SPME apresenta, conforme já explicitado na introdução, deslocamento de perfil cromatográfico para compostos mais voláteis. Como esses compostos escapam facilmente durante o incêndio até o período de coleta, é importante se desenvolver métodos que possam analisar compostos menos voláteis.

Nesse sentido, um dos objetivos desse trabalho foi desenvolver uma metodologia que pudesse detectá-los, além de reduzir o efeito do deslocamento cromatográfico. Então, desenvolveu-se um método com a imersão direta da fibra de SPME no líquido. Todavia, dois principais problemas surgiram:

- 1) Realizar procedimentos de extração do acelerante de queima da matriz, tal como extração líquido-líquido, poderia levar a perda de compostos que já estão em quantidades reduzidas;
- 2) Se for realizada a imersão direta da fibra em uma mistura contendo particulados sólidos dos resíduos de queima, isso poderia levar à redução da durabilidade da fibra, devido às colisões com o sólido durante a análise.

Tendo em vista os dilemas expostos acima, foi desenvolvido um protetor de fibra, já mostrado na Figura 14, que pudesse reduzir as possibilidades de colisão do material sólido com a fibra e, desse modo, não precisasse realizar uma etapa de extração anterior à análise por SPME. O protetor de fibra inicialmente desenvolvido e descrito na metodologia do trabalho, cujo material é polipropileno, foi então aplicado à triagem de fatores que afetam o método DI-SPME.

Além disso, outro inconveniente ocorreu com fibras contendo o polímero PDMS, que não podem ser imersas em soluções contendo concentrações significativas de alguns compostos apolares, tal como hexano, e que algumas vezes ao longo do trabalho

levou à dissolução e perda da fibra. Para superar esse problema, optou-se por substituir o recobrimento para poliacrilato (PA). A fibra com esse polímero é mais utilizada para absorção de compostos polares, diferentemente dos compostos principais que compõem os acelerantes de queima derivados do petróleo, mas podem ser imersas em soluções apolares com risco reduzido de comprometido estrutural.

Assim como foi feito na etapa anterior para HS-SPME, um planejamento fatorial fracionário⁵⁹ 2^{7-4}_{III} foi utilizado para fazer a triagem dos fatores com algumas alterações, conforme visto na seção de metodologia. Aqui também foi utilizado a função desejabilidade para obtenção de resposta única, com valor 1 para intensidades de sinal iguais ou superiores a 2.000.000 (compostos do diesel), valor menor do que utilizado para HS-SPME, pois o valor de 3.000.000 levou à falta de ajuste do modelo. Para os compostos da gasolina, manteve-se o valor de 500.000.

Para escolha do modificador, buscou-se utilizar compostos com polaridades distintas, observado o pK_{ow} (logaritmo negativo do coeficiente de partição octanol-água) obtido com na tabela FISPQ dos produtos. Assim, foram escolhidos solventes com polaridade maior (acetona, $pK_{ow} = -0,24$), e polaridade média, caso do acetato de etila ($pK_{ow} = 0,73$), cujo objetivo era ter uma visão mais ampla sobre o efeito do modificador nesse processo. Nesse sentido, na Tabela 21, a seguir, os resultados obtidos em cada ensaio realizado.

Tabela 21: Intensidade média para ensaios de resíduos de incêndio em DI-SPME-GC/qMS.

Ensaio	Intensidade média normalizada	Número de compostos considerados
1	0,2399	3
2	0,0000	0
3	0,0829	5
4	0,0610	2
5	0,2978	8
6	0,0112	4
7	0,2717	9
8	0,9820	12
9	0,1117	6
10	0,0878	8
11	0,1633	8

Como exemplo, está disposto na Figura 26 o cromatograma referente ao ensaio 8, cujo resultado de intensidade foi superior aos demais. Os outros cromatogramas podem ser vistos no Apêndice 1, Figuras 46-52.

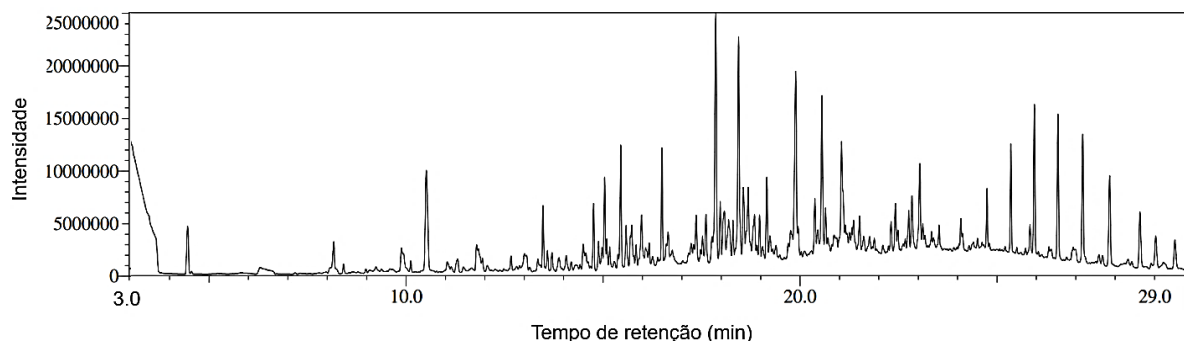


Figura 26: Cromatograma *full scan* referente ao ensaio 8 dos experimentos de DI-SPME-GC/qMS para resíduos de incêndio.
Fonte: Próprio autor (2024).

Ademais, na Figura 27 é possível visualizar os resultados obtidos a partir da análise estatística dos resultados, em que:

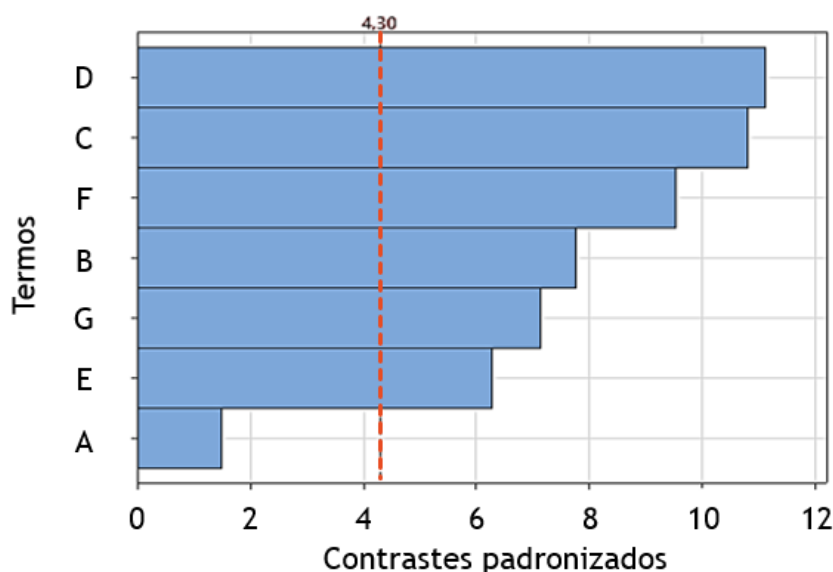


Figura 27: Gráfico de Pareto dos contrastes padronizados na análise para DI-SPME-GC/qMS.
Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: A – tempo de equilíbrio; B – temperatura de extração; C – tempo de extração; D – temperatura de dessorção; E – tempo de dessorção; F – velocidade de agitação; G – modificador.

Conforme visto no gráfico de Pareto, somente a variável Taxa de Equilíbrio (A) não é estatisticamente significativa ao nível de confiança de 95%, considerando-se os níveis de cada fator avaliados. Na Figura 28, vista abaixo, é possível concluir que as variáveis significativas otimizam a resposta final quando estão em seus níveis elevados. Portanto, as condições consideradas foram as que estão apresentadas na Tabela 22.

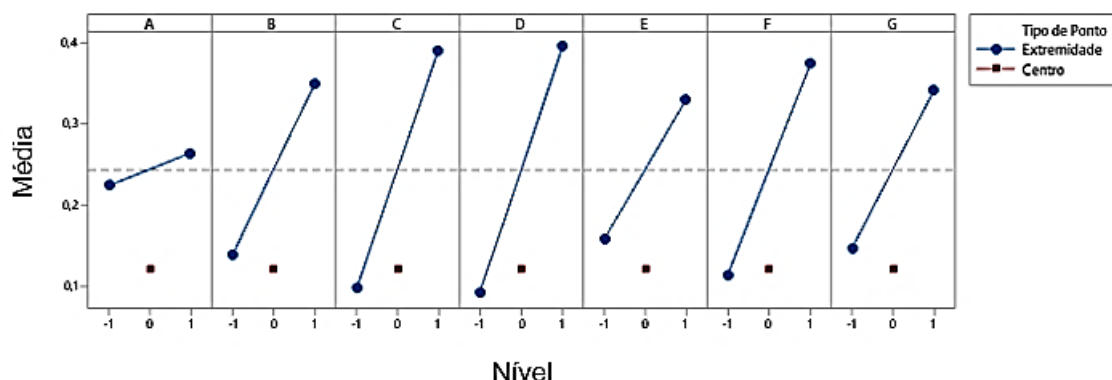


Figura 28: Gráfico de contrastes para a DI-SPME-GC/qMS para resíduos de incêndio.

Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: A – tempo de equilíbrio; B – temperatura de extração; C – tempo de extração; D – temperatura de dessorção ; E – tempo de dessorção; F – velocidade de agitação; G – modificador.

Tabela 22: Condições experimentais otimizadas para o método DI-SPME.

Fator	Condição
Tempo de equilíbrio	3 min
Temperatura de extração	80°C
Tempo de extração	45 min
Temperatura de dessorção	220°C
Tempo de dessorção	10 min
Velocidade de agitação	350 rpm
Modificador	Acetato de etila

5.3.2. Comparação do método DI-SPME-GC/qMS com a literatura

Este é o primeiro trabalho desenvolvido para análise por resíduos de incêndio utilizando a imersão direta da fibra de SPME, não sendo possível realizar comparações diretas com a literatura. Entretanto, é possível fazer comparações com extração de hidrocarbonetos aromáticos com 1 anel (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos - BTEX) e policíclicos (HPA), compostos que podem ser produzidos em processos de queima, além de estar presentes em combustíveis fósseis.

Nesse sentido, Bianchin *et al.* (2011)¹⁵ desenvolveram uma metodologia para extração de simultânea de BTEX e HPAs em água empregando uma estratégia conjunta de HS-DI-SPME, cujo tempo de extração total é de 80 min (sendo 48 minutos em DI-SPME e 32 minutos em DI-SPME). Além disso, a temperatura de extração foi de 80°C (DI-SPME) e 10°C (HS-SPME), com a utilização da fibra 50 µm/30 µm DVB/CAR/PDMS. O trabalho desenvolvido aqui apresentou condições similares (45 min a 80°C), apesar da fibra usada ser distinta. A etapa de dessorção também é

próxima, 260°C por 10 minutos em Bianchin *et al.*, 270°C por 10 minutos aqui. Já com relação ao método HS-SPME, algumas diferenças são observadas como, por exemplo tempo de análise inferior (2 min), mas a temperatura de trabalho bem superior (100°C). Essa última diferença se deve à conclusão dos autores, baseada nos resultados do planejamento CCD, que os compostos BTEX são melhor extraídos em temperaturas menores, o que especificamente não foi avaliado neste trabalho, cujo objetivo foi avaliar todos os compostos presentes na gasolina. Em suma, o trabalho desenvolvido aqui serve como objetivo futuro de junção das duas técnicas para ampliar a capacidade de detecção de resíduos de incêndio.

Na Tabela 23, abaixo, é possível visualizar as condições de extração e dessorção do presente trabalho em comparação a alguns trabalhos na literatura que utilizaram a técnica de carvão ativado na análise de resíduos de incêndio. Aqui vale ressaltar que a extração por carvão ativado é a mais amplamente utilizada na literatura. Depreende-se da tabela uma redução considerável do tempo de amostragem com uso da fibra de SPME, além de ser possuir condições de dessorção mais sustentáveis, sem a presença de solvente, o que representa vantagens para o método desenvolvido aqui.

Tabela 23: Comparação das condições do método de extração de resíduos de incêndio.

Referências	Técnica	Condições de extração	Condições de dessorção
Presente trabalho	DI-SPME	3 min a 80 °C (equilíbrio) 45 min à 80°C (extração)	Térmica 10 min à 270 °C
ASTM E1412-16 ⁸	Carvão ativado (ACS)	2–24 h à 50 °C–80 °C	Solvente
Whitehead <i>et al.</i> (2022) ⁸⁴	Carvão ativado (ACS)	16 h à 66 °C	Solvente (CS ₂)
Capistran e Sisco (2022) ²²	Carvão ativado (ACS)	4 h à 80 °C	Solvente (diclorometano – 350,0 µL)
Misolas <i>et al.</i> (2024) ⁵⁴	Carvão ativado (ACS)	16 h à 60 °C	Térmica 140 °C por 5 min

Por fim, o único trabalho em que foi desenvolvido um protetor de fibra para análise de resíduos de incêndio foi Grafit *et al.* (2018)³⁵. Os autores desenvolveram um dispositivo metálico com o objetivo de fazer amostragem dentro do pacote de armazenamento dos resíduos de incêndio. Nesse sentido, o dispositivo foi distinto daquele desenvolvido aqui, apesar de serem dispositivos para proteção de fibra.

5.3.3. Aplicação de conceitos de química verde ao método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS

Assim como foi feito para o método HS-SPME-GC/qMS aplicou-se aqui a abordagem AGREE, cujos resultados podem ser visualizados na Figura 29, a seguir.

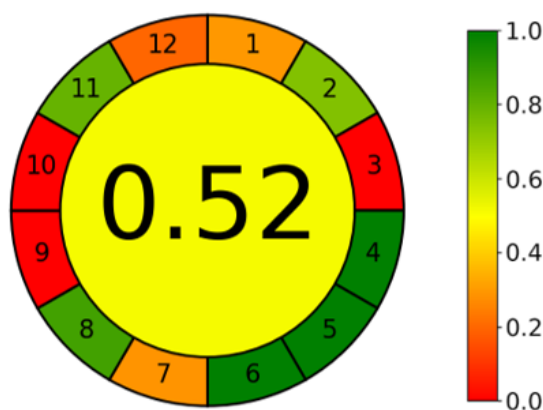
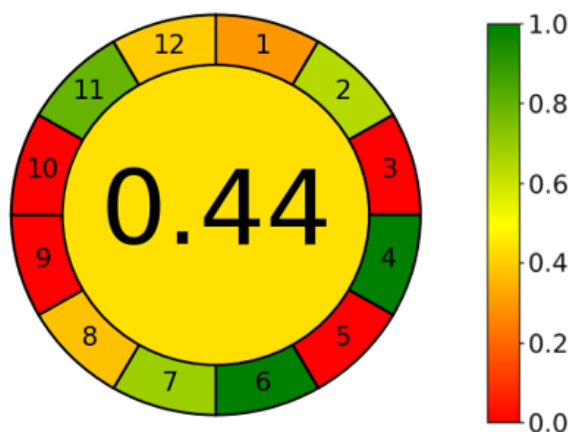


Figura 29: Resultados de análise AGREE para o método DI-SPME-GC/qMS com escala de cores, de acordo com Pena-Pereira *et al.* (2020)⁶⁵.
Fonte: Próprio autor (2024).

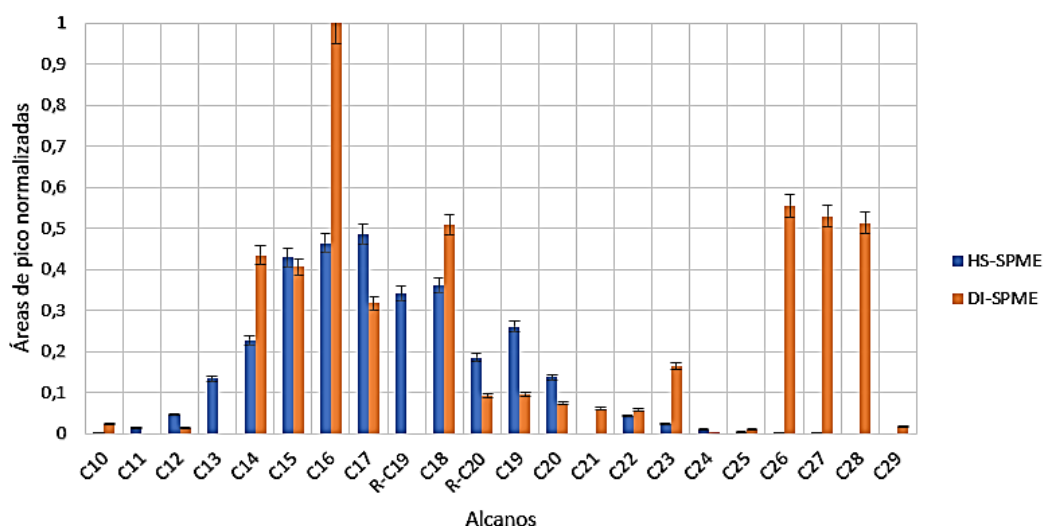
Em comparação com a Figura 25, houve modificações principalmente nos itens 7 e 10. O item 7 está relacionado com o uso de solvente, que aumenta em relação à metodologia HS-SPME, pois são utilizados água e modificador (acetato de etila). Já com relação ao item 10, nem todos os reagentes são obtidos de fontes renováveis, como no caso do acetato de etila, produzido industrialmente a partir da reação de esterificação. Apesar da redução do valor 0,66 para 0,52, ainda é um método com algumas das vantagens elencadas no item 5.2.4.

Aqui vale a pena ressaltar como o método é mais sustentável em relação a outros apresentados na literatura. Para comparação, no trabalho de Whitehead *et al.* (2022)⁸⁴ foi aplicada a técnica de amostragem por tiras de carvão ativado (ACS) para extração de resíduos de incêndio, dessorção com dissulfeto de carbono e análise por GC/MS. A etapa de extração por carvão ativado foi realizada a 66 °C por 16 h. A partir das informações obtidas do artigo, foi aplicado a metodologia de cálculo AGREE, cujos resultados podem ser observados na Figura 30, abaixo. Pode-se notar um valor inferior em relação ao apresentado aqui, indicando um método menos sustentável. Essa diferença ocorreu principalmente pelo uso de um solvente tóxico para dessorção (CS₂), além do tempo superior de extração dos compostos em relação ao trabalho desenvolvido aqui.



5.4. Comparação entre extração por HS-SPME e DI-SPME

Ao se observar o cromatograma referente à extração por HS-SPME de resíduos de queima (Figura 21) e por DI-SPME (Figura 26), podem-se perceber diferenças nítidas com relação ao perfil cromatográfico, em especial na parte final do cromatograma, em que compostos menos voláteis são mais eficientemente extraídos por DI-SPME em relação à HS-SPME. Isso pode ser visto quantitativamente na Figura 31, abaixo, em que estão dispostas as áreas de pico normalizadas para cada mecanismo de extração.



O método HS-SPME é mais eficiente em extrair compostos voláteis, já que é necessário que o composto vá para a fase *headspace* para entrar em contato com a fibra de SPME, o que é mais viável para os compostos mais voláteis. Por consequência, compostos menos voláteis são mais difíceis de serem detectados por esse método. Já o método DI-SPME desenvolvido aqui não apresenta a desvantagem, pois é possível compostos menos voláteis serem extraídos eficientemente, conforme visto acima.

Sob esse aspecto, pode-se comparar como os métodos enfrentam os desafios das análises de resíduos de incêndio. Um desses desafios discutidos anteriormente, o intemperismo, é a ocorrência de perda de compostos voláteis por evaporação. Dessa forma, os resíduos de incêndio conterão majoritariamente compostos menos voláteis. Assim, como o método desenvolvido aqui apresenta maior sensibilidade a esses compostos em relação à HS-SPME, é possível contornar esse desafio.

5.5. Desenvolvimento de método para GCxGC

A partir desta etapa do trabalho, foi utilizado o cromatógrafo a gás modelo 7890, acoplado a um espectrômetro de massas por tempo de voo, modelo 7250.

5.5.1. Triagem dos fatores que afetam a resolução em GCxGC

Com o objetivo de expandir a aplicação do método desenvolvido em 1D-GC para GCxGC, foi necessário realizar adaptações no programa de temperatura do forno, além de outras variáveis que não estavam presentes anteriormente, relacionadas ao modulador, como a temperatura do modulador, período de modulação, tempo de jato quente e o fluxo de frio. Assim, optou-se por realizar um planejamento fatorial fracionário de resolução III⁵⁹, com triplicata no ponto central, detalhado na Tabela 12, na seção de metodologia.

Diferentemente da etapa de otimização em 1D-GC, amostras de gasolina e diesel foram analisadas de forma conjunta, pois não foram vistas diferenças significativas no comportamento dos dois acelerantes. Nesse sentido, na Tabela 24 estão dispostos os resultados obtidos em cada ensaio e, na Tabela 25, as condições experimentais otimizadas.

Tabela 24: Resolução média normalizada para ensaios de resíduos de incêndio em GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.

Ensaio	Resolução média normalizada	Número de compostos considerados
1	0,525201	475
2	0,513541	400
3	0,518900	529
4	0,488182	502
5	0,451760	597
6	0,667171	356
7	0,475393	556
8	0,665571	413
9	0,544482	537
10	0,530737	499
11	0,544150	547

Tabela 25: Condições experimentais otimizadas do método para GCxGC/QTOFMS/MS.

Fator	Condição
Período de modulação	8 s
Tempo do jato quente	0,5 s
Temperatura do modulador (em relação à Temp. forno)	+20°C
Fluxo de jato frio de N ₂	20 mL min ⁻¹
Programa de aquecimento do forno	40°C (3 min)
	40°C – 130°C (6°C min ⁻¹)
	130°C – 260°C (10°C min ⁻¹)
	130°C – 260°C (20°C min ⁻¹)
Fluxo de gás de arraste (Hélio)	300°C (5 min)
	1 mL min ⁻¹
Tempo total de análise	40,7 min

Na Figura 32, como exemplo, está disposto o diagrama de cores para o ensaio 8, que apresentou resultado superior aos demais.

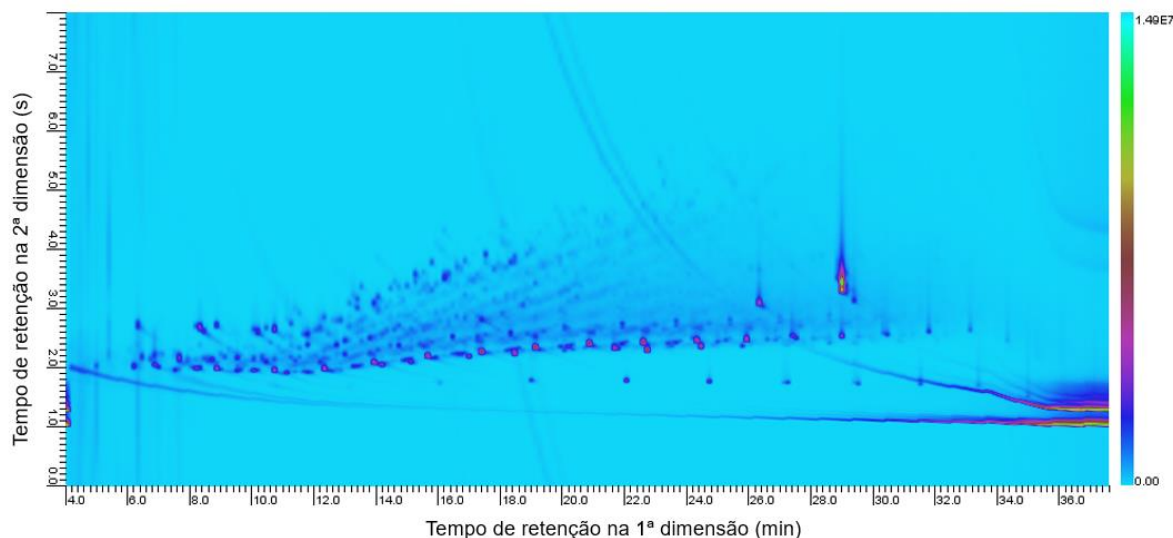


Figura 32: Diagrama de cores *full scan* referente ao método injeção líquida em GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 8.
Fonte: Próprio autor (2024).

Na Figura 33, por sua vez, estão dispostos os resultados obtidos após a análise estatística dos resultados.

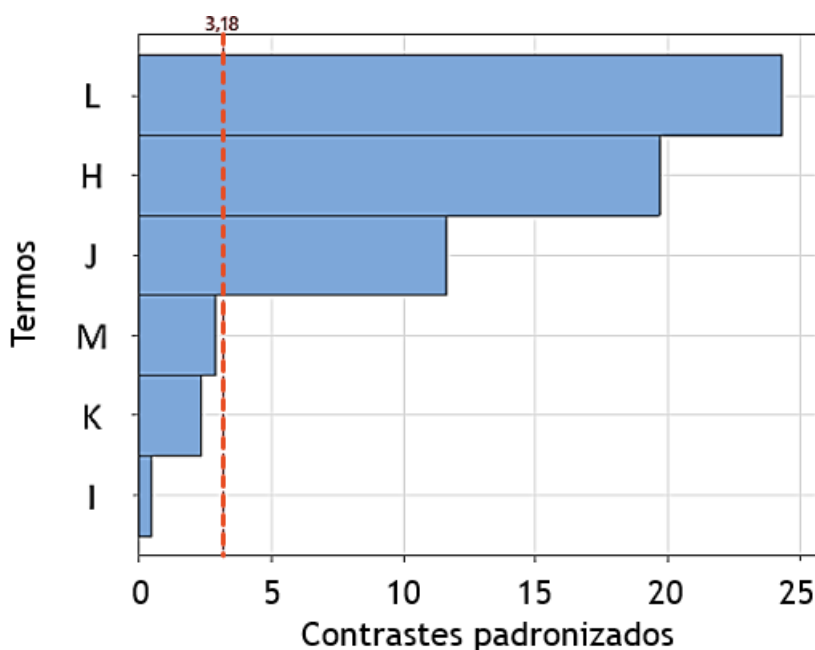


Figura 33: Gráfico normal de efeitos padronizados em GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.
Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: H – período de modulação; I – tempo de jato quente; J – temperatura do modulador; K – fluxo de jato frio; L – taxa de aquecimento do forno; M – fluxo de gás de arraste.

Depreende-se da análise do gráfico normal que os contrastes que contém os fatores período de modulação (H), temperatura do modulador (J) e taxa de aquecimento do forno (L) são as variáveis estatisticamente significativas ao nível de confiança de 95%, considerando-se os níveis avaliados. Aqui, novamente só é possível analisar os

fatores em seus níveis máximos e mínimos, por ser um planejamento fracionário. Em conformidade à Figura 27, também é possível concluir que o período de modulação ótimo é o nível máximo (8 segundos), assim como a temperatura do modulador (20°C acima da temperatura do forno) e a taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ na faixa 40°C-130°C e 6°C min⁻¹ na faixa 130°C-260°C. Os outros fatores foram considerados no nível mínimo, conforme visto na Tabela 11, presente na seção 4.2.5.

Como comparação, o trabalho desenvolvido por Boegelsack e colaboradores (2024)¹⁶ teve como principal objetivo era avaliar os riscos de contaminação cruzada de resíduos de incêndio (madeira dopada com gasolina) com diferentes formas de empacotamento e análise por GCxGC/TOFMS com modulador térmico e jogo de colunas não-polar x semipolar. Em seu trabalho, foi aplicado um programa cromatográfico de duração total de 68 min, com fluxo de gás de arraste na 1ª coluna de 0,5 mL min⁻¹. Nesse sentido, foi utilizado um tempo superior ao obtido aqui, mas utilizaram um fluxo de gás inferior. Já nos trabalhos de Lopatka *et al.* (2018)⁴⁸ e Sampat *et al.* (2018)⁶⁹ foram analisados materiais domésticos diversos dopados com gasolina, óleo de lâmpada e aguarrás em um GCxGC/TOFMS com modulador térmico e jogo de colunas não-polar x semipolar. Os autores aplicaram um programa cromatográfico de 84,9 minutos, bastante superior aos valores encontrados aqui. Essa discrepância pode ser devido aos outros fatores que afetam a resolução dos compostos, principalmente com relação ao modulador, que foram otimizados aqui. Sampat e seus colaboradores utilizaram período de modulação de 4 segundos e temperatura do modulador deslocado +10°C em relação ao forno.

5.5.2. Triagem dos valores que afetam a ortogonalidade em GCxGC

Além da metodologia de maximização da resolução entre os compostos no diagrama de cores, aplicou uma metodologia para avaliação da ortogonalidade, conceito explicado na seção de Introdução. Assim, com base no trabalho de Camenzuli e Schoenmakers (2014)²⁰, calcularam-se os valores de ortogonalidade (Ao) em cada ensaio, cujos resultados estão expostos na Tabela 26, a seguir:

Tabela 26: Valor de ortogonalidade para ensaios em GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.

Ensaio	Ortogonalidade	Número de compostos considerados
1	0,701749	475
2	0,802899	400
3	0,681941	529
4	0,797508	502
5	0,732225	597
6	0,835663	356
7	0,724057	556
8	0,936270	413
9	0,781695	537
10	0,798193	499
11	0,789465	547

A partir desses resultados, obtém-se o que exposto nas Figuras 34 e 35, vistas abaixo.

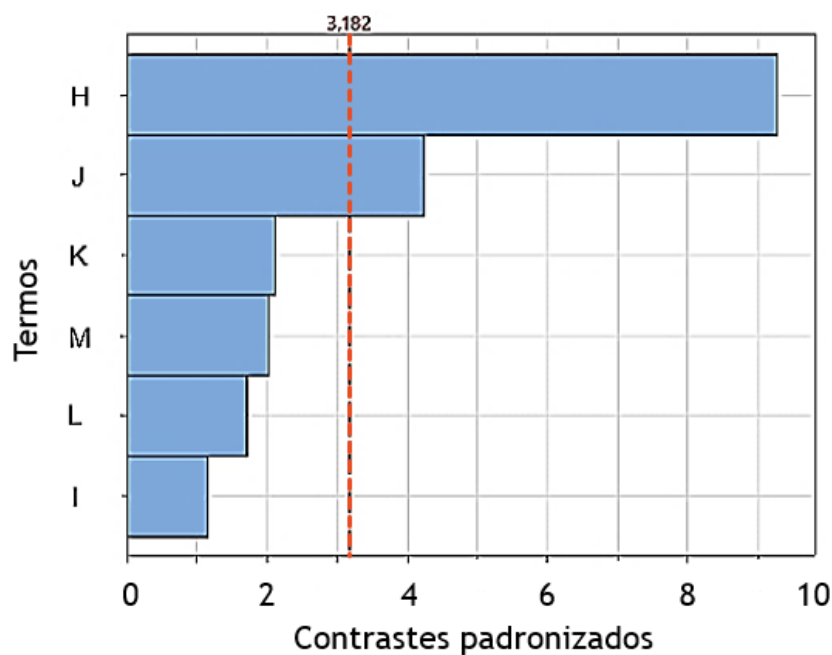


Figura 34: Gráfico de Pareto dos contrastes padronizados na análise em GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.

Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: H – período de modulação; I – tempo de jato quente; J – temperatura do modulador; K – fluxo de jato frio; L – taxa de aquecimento do forno; M – fluxo de gás de arraste.

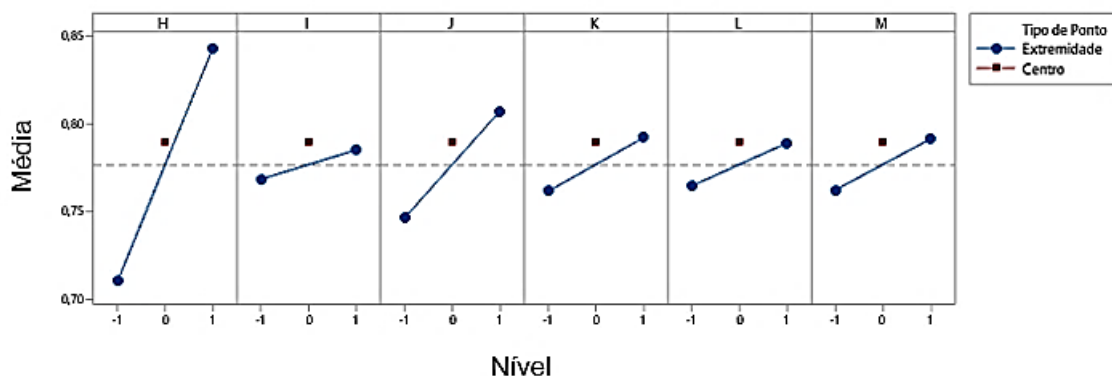


Figura 35: Gráfico de contrastes no método GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.

Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: H – período de modulação; I – tempo de jato quente; J – temperatura do modulador; K – fluxo de jato frio; L – taxa de aquecimento do forno; M – fluxo de gás de arraste.

A partir da análise das figuras acima, conclui-se que os fatores estatisticamente significativos, ao nível de confiança de 95%, são o período de modulação e a temperatura do modulador, ambos em nível alto (8 s e +20°C, respectivamente).

Convém destacar aqui que a função asterisco e a maximização da resolução não são diretamente comparáveis. Isso porque no primeiro caso, avalia-se a distribuição dos compostos ao longo do espaço cromatográfico, com valores crescentes a medida que maior extensão desse espaço é ocupada. Já a resolução quantifica a separação entre compostos. Nesse sentido, não necessariamente ocupar muito espaço cromatográfico garante razoável resolução cromatográfica⁶³. Todavia, o período de modulação e a temperatura do modulador são influentes nos dois casos. Por outro lado, o programa de aquecimento do forno influencia somente a resolução e não a ortogonalidade do método.

5.5.3. Comparação do método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS com a literatura

Não há relatos na literatura de trabalhos que utilizam DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS em análise de resíduos de incêndio. Todos os trabalhos consultados fazem uso principalmente do carvão ativado na etapa de extração.

Para exemplificar, Kates *et al.* (2020)⁴² aplicando GCxGC-TOFMS com modulador térmico na análise de amostras de incêndios florestais (madeira, casca) com gasolina, utilizou como técnica de extração tiras de carvão ativado. Com essa técnica, as amostras foram expostas em um meio com temperatura de 80°C por 16 horas, tempo bastante superior ao tempo gasto com SPME. Boegelsack *et al.* (2024)¹⁶, por sua vez, aplicou a mesma técnica a 90°C por 16 horas. Nesses dois casos, foi empregado dissulfeto de carbono (CS₂), um solvente tóxico, para dessorção térmica. Já Sampat

et al. (2018)⁶⁹ utilizaram um cartucho de vidro preenchido com material adsorvente, conectado a uma seringa para aspiração de vapores de *headspace*. Só que para obtenção de uma concentração adequada, foi necessário manter os frascos com as amostras no forno a 70°C por 4 horas. A partir disso, o trabalho desenvolvido aqui é uma abordagem mais rápida de análise de resíduos de incêndio em GCxGC.

5.6. Comparação entre os métodos 1D-GC e GCxGC

Ao comparar os métodos desenvolvidos para 1D-GC e GCxGC, este apresenta maior número de compostos detectados em relação àquele método. Também, de forma geral, as análises por GCxGC conferem maior sensibilidade. Aqui, vale a pena expor as vantagens práticas obtidas com a utilização de GCxGC sobre 1D-GC.

Conforme visto na introdução, foram listados alguns desafios às análises de resíduos de incêndio, tais como: degradação microbiológica, alteração química, efeito de matriz e intemperismo. Os três primeiros desafios acrescentam mais compostos à amostra, seja por meio da degradação de parte dos compostos dos acelerantes de queima existentes (alteração química e degradação microbiológica), seja por compostos do substrato, produtos de combustão e pirólise (efeitos de matriz). Isso poderá levar à coeluição com os compostos característicos dos acelerantes de queima. Com GCxGC, é possível resolver esse problema pela presença de uma segunda coluna de separação. Nesse sentido, compostos que coeluem na primeira coluna, que dificultariam a detecção da presença e do tipo de acelerante de queima utilizado, estariam separados e permitiriam a identificação. Assim, é possível contornar boa parte dos desafios relacionados acima, o que representa vantagem para a técnica desenvolvida aqui.

Devido a essas vantagens, é possível a obtenção de maiores informações químicas a respeito das amostras em estudo, o que permite, inclusive, a utilização de ferramentas quimiométricas, como será exposto na seção subsequente. Aqui vale ressaltar que somente o papel foi utilizado como matriz sólida para análise de resíduos de queima, o que não permitiu uma avaliação mais aprofundada dos efeitos de matriz. Contudo, será avaliado outras matrizes sólidas em trabalhos futuros, tal como amostras de incêndios florestais (madeira, solo, folhas) e materiais domésticos (polímeros, tecidos, etc).

5.7. Análises quimiométricas

Até aqui, foram realizadas queimas somente com gasolina e diesel, só que nessa etapa foram adicionados mais dois acelerantes de queima de baixo custo: aguarrás e thinner. Foram realizados ao todo 12 ensaios, só que uma das replicatas da queima (papel dopado com thinner) apresentou perfil cromatográfico muito discrepante e, portanto, foi retirado do conjunto. A matriz formada a partir dos dados cromatográficos apresentou 480 linhas (480 compostos) e 11 colunas (11 ensaios), sendo utilizada para todas as análises quimiométricas posteriores. Todos os diagramas de cores relativos às queimas estão presentes no Apêndice 1, Figuras 53-63.

5.7.1. Análise por Componentes Principais (PCA)

Inicialmente foi realizada a Análise por Componentes Principais (PCA)^{13,29} baseado na matriz construída. Na Figura 36, vista a seguir, é ilustrado o diagrama com as variâncias explicadas por cada componente principal (PC). Constata-se do gráfico que as três primeiras PCs são superiores as demais, explicando 86,43% da variância dos dados.

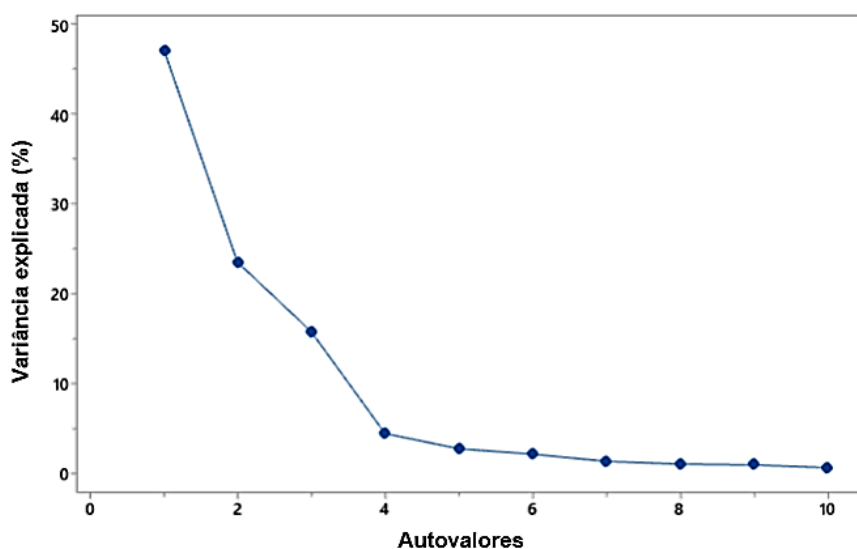


Figura 36: Gráfico de variância explicada dos dados por autovalor em DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS para resíduos de incêndio.
Fonte: Próprio autor (2024).

Assim, foram utilizados 3 PCs para fazer a diferenciação de cada amostra. Na Figura 37, vista abaixo, está disposto o gráfico de escores tridimensional obtido a partir da análise PCA.

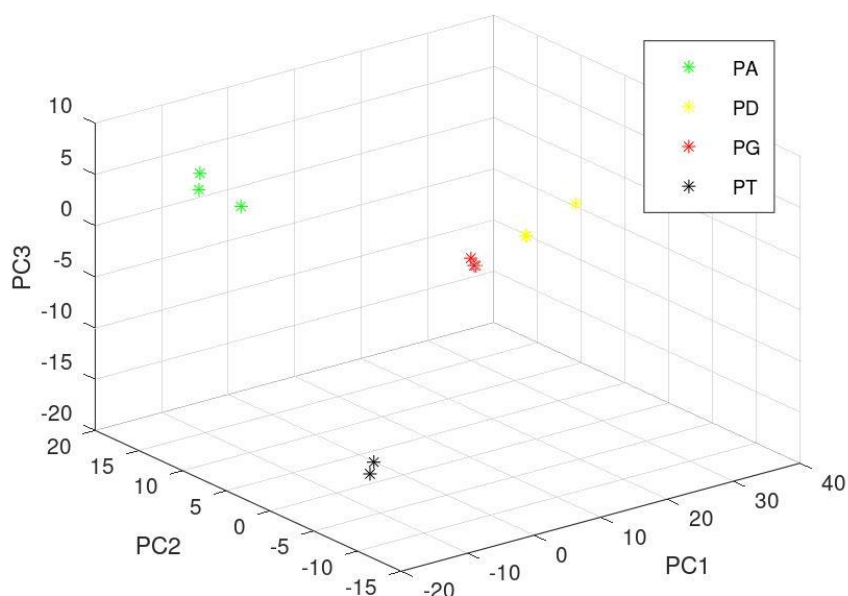


Figura 37: Gráfico de escores tridimensional (PC1xPC2xPC3) a partir da análise das queimas realizadas.

Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: PA – Papel e aguarrás; PD – papel e diesel; PG – papel e gasolina; PT – papel e thinner.

A partir da primeira componente principal (47,1% da variância dos dados), é possível diferenciar as queimas realizadas com diesel de outras queimas. Com a segunda componente principal (23,5% da variância dos dados), é possível diferenciar as queimas realizadas com aguarrás, cujas amostras têm componentes positivas com relação a essa componente e as queimas realizadas com thinner e gasolina, componentes PC2 negativas. Já a terceira componente principal (15,8% da variância dos dados) é responsável por diferenciar as amostras queimadas com gasolina e thinner, sendo que esta possui componentes em PC3 negativos e, aquela, valores em PC3 positivos.

Ademais, é importante saber quais compostos são responsáveis por realizar essa diferenciação entre compostos, através da análise do gráfico de pesos. Não será apresentado aqui, pois há 480 compostos e o gráfico ficaria de difícil compreensão. Porém, cabe ressaltar os 20 compostos característicos provenientes de cada amostra, conforme é mostrado na Tabela 27, em conjunto com sua posição na coluna da matriz inicial:

Tabela 27: Compostos característicos da queima com cada acelerante.

Amostras	Compostos
Papel + aguarrás	4 - 2-pentanona
	65 - ciclobutanol
	82 - clorodifluoroacetato do álcool oleílico
	88 - 1-t-butil-4-(adamantil-1)-benzeno
	124 - 1,2,4a,5,8,8a-hexahidro-4,7-dimetil-1-(1-metil-etil)-naftaleno
	131 - 1,4,9,9-tetrametil-5,6,7,8-tetrahidro-4H-3a,7-metano-azuleno
	136 - 1,3:4,6-dimetileno-d-glicero-d-mannoheptitol
	139 - (1,4-dimetilpent-2-enil)benzeno
	146 - 1,3-bis(1-formil-etil)-benzeno
	167 - 1,1'-(3-metil-butilideno)bis-benzeno
	168 - 6-(1-pirrolidinil)-furazano[3,4-b]pirazin-5-(4H)-ona
	177 - 1,2,4,5-tetrakis(1-metil-etil)-benzeno
	195 - 2-(1,1-dimetil-etil)-4-(1-metil-1-feniletil)-fenol
	202 - decil-ciclopentano
	221 - (1-metil-nonadecil)-benzeno
	271 - acetato de 11,13-dimetil-12-tetradecen-1-ol
	286 - 1,16-dicloro-hexadecano
	351 - 1-o-(16-hidroxi-hexadecil)-d-mannitol
	397 - metil-éster do ácido ,12-hidroxi-(5 β ,12 α)-colan-24-oico
	403 - α -etil-decahidro-5-(hidroxi-metil)- α ,5,8a-trimetil-2-metileno--1-naftalenopropanol
Papel + diesel	58 - 1,2,4-trimetil-benzeno
	70 - p-menta-1-8-dien-2-ol
	75 - 2,4-dimetil-estireno
	150 - 1-ciclohexil-3-metil-benzeno
	86 - 3,6,6-trimetil-1-o-tolil-1,5,6,7-tetrahidro-indazol-4-ona
	102 - 2,3-dihidro-3-(4-hidroxi-fenil)-1,1,3-trimetil-1H-inden-5-ol
	180 - 1,2,3,4-tetrahidro-2,5,8-trimetil-naftaleno
	206 - 2,3-dihidro-1,1,5,6-tetrametil-1H-indeno
	264 - 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidro-1-metil-antraceno
	310 - 3-(1-metil-etil)-1,1'-bifenil
	337 - 1,2,3,4-tetrahidro-9,10-dimetil-antraceno
	345 - 1,2,3,6,7,8-hexahidro-pireno
	377 - 2-amino-5-isopropil-8-metil-1-azuleno-carbonitrila
	396 - 2-metil-9,10-antracenodiona
	410 - 2-metil-pireno
	412 - 9,11,13-octadecatrienato de metila
	447 - 1,3-dimetil-pireno

Tabela 27: Continuação.

Amostras	Compostos
Papel + diesel	445 - 1,1,6-trimetil-3-metileno-2-(3,6,9,13-tetrametil-6-etenil-10,14-dimetileno-pentadec-4-enil)-ciclohexano
	470 - 2-octil-1-dodecanol
	475 - 10-octadecenal
Papel + gasolina	7 - 4-hidroxi-3-metil-2-butanona
	127 - 1-[4-(1-hidroxi-1-metil-etil)fenil]-etanona
	132 - 2-(adamantan-1-il)-1-metil-etilamina
	143 - etil-éster do ácido 8-metil-nonanoico
	164 - 9,10-dimetoxi-1,2,3,4-tetrahidro-1,4-etanoantraceno
	208 - 2,3,4,5-tetraetil-7,7-difenil-biciclo[4.1.0]hepta-2,4-dieno
	210 - 1,6,7-trimetil-naftaleno
	225 - 1-metil-4-(fenil-metil)-benzeno
	228 - 2,3,4,5-tetraetil-7,7-difenil-biciclo[4.1.0]hepta-2,4-dieno
	257 - 2,2'-dimetil-bifenil
	295 - 1,16-dicloro-hexadecano
	298 - di-p-tolil-metano
	334 - 3,6,9-trietil-3,6,9-trimetil-tetraciclo[6.1.0.0(2,4).0(5,7)]nonano
	363 - 3,3a,4,6a,7,8,9,10,10a,10b-decahidro-3a,10a-dihidroxi-5-(hidroximetil)-2,10-dimetil-3-oxobenz[e]azulen-8-il-éster do ácido [3ar-(3aα,6aα,8α,10β,10aβ,10bβ)]-tetradecanoico
	419 - 1-cloro-heptacosano
	434 - 1-iodo-dotriacontano
	458 - benzo[c]fenantreno
	466 - 3-hidroxi-spirost-8-en-11-ona
	471 - vinil-éster do ácido palmítico
Papel + thinner	477 - metil-éster do ácido 10-acetoxi-2-hidroxi-1,2,6a,6b,9,9,12a-heptametil-1,3,4,5,6,6a,6b,7,8,8a,9,10,11,12,12a,12b,13,14b-octadecahidro-2H-piceno-4a-carboxílico
	19 - (2-metil-octil)-benzeno
	21 - 2-propil-1-pentanol
	23 - 2-etil-1-hexanol
	26 - 2-propil-1-pentanol
	27 - 2-propil-1-pentanol
	28 - tetracloro-etileno
	29 - 2-etil-1-hexanol
	90 - p,p'-benzilideno-bis(dimetilanilina)
	118 - 1-(1-etil-propil)-2-propil-benzeno
	153 - 1-fenil-biciclo(4.1.0)heptano

Tabela 27: Continuação.

Amostras	Compostos
	162 - 2-(adamantan-1-il)-1-metil-etilamina
	200 - 2-{biciclo[2.2.1]heptan-2-il}-4-tert-butilfenol
	214 - 6-(3-acetil-2-metil-1-ciclopropen-1-il)-6-metil-2-heptanona
	232 - 3,5-di-tert-butilbenzoato de 4-bifenilila
	233 - ácido 10,12-tricosadiinoico
Papel + thinner	294 - 2,2-dimetil-6-metileno-1-[3,5-dihidroxi-1-pentenil]-ciclohexan-1-perhidrol
	324 - 2,6-bis(1,1-dimetil-etil)-2,5-ciclohexadieno-1,4-diona
	415 - 3-etil-5-(2-etil-butil)-octadecano
	420 - metil-éster do ácido 2-(16-acetoxi-11-hidroxi-4,8,10,14-tetrametil-3-oxo-hexadecahidro-ciclopenta[a]fenantren-17-ilideno)-6-metil-hept-5-enoico
	478 - 4,4'-etilenobis(2,6-di-tert-butil-fenol)

Ao observar a Tabela 26, percebe-se que os principais compostos marcadores da queima com aguarrás são os compostos aromáticos, que de acordo com a tabela de composição do produto fornecida pelo fabricante, compõe cerca de 18% da sua composição original. Já para a queima com diesel, os compostos marcadores são os aromáticos policíclicos, ou seja, a queima com uso de diesel provavelmente gera maior quantidade desses compostos. Por outro lado, a queima com gasolina apresenta compostos marcadores aromáticos com ou mais anéis, sendo que há menor quantidade de HPAs em relação ao diesel. Isso está em linha com a norma ASTM E1618-14¹⁰ e com os resultados obtidos com a injeção líquida de gasolina em GC/qMS, em que é mostrado que a gasolina é composta majoritariamente por compostos aromáticos de 1 e 2 anéis. Finalmente, a queima com thinner apresenta compostos característicos da classe dos oxigenados, o que condiz com a composição do produto fornecida pelo fabricante, constando ésteres, glicóis, cetonas e álcoois.

Para comparação, Nizio e colaboradores (2016)⁶¹ aplicaram a técnica GCxGC/TOFMS com modulador térmico para análise de líquidos inflamáveis (aguarrás, gasolina, querosene e diesel) puros e intemperizados (0%, 25%, 50%, 75% e 99%), com objetivo de maximizar a capacidade de pico do método. Os autores aplicaram PCA aos resultados cromatográficos pré-tratados uma separação razoável entre grupo de amostras, mantendo os líquidos inflamáveis intemperizados próximos aos seus respectivos líquidos puros. Além disso, com três componentes principais 53% da variância dos dados (PC1 – 24%; PC2 – 15%; PC3 – 14%) foi explicada pelo

modelo. PC2 foi responsável por diferenciar as amostras de aguarrás das demais, enquanto PC1 separou as amostras de gasolina e PC3, as amostras de querosene e diesel. Apesar das diferenças nas amostras, já que trabalho aqui exposto utilizou resíduos de incêndio, também se conseguiu separar as amostras com 3 componentes principais, além de ter explicado um valor superior de variância dos dados em relação à Nizio *et al.*

5.7.2. Análise por Agrupamentos Hierárquicos

Com a matriz de dados obtida inicialmente, realizou-se a análise por agrupamentos hierárquicos (HCA)^{13,29}, com objetivo de verificar similaridades entre as amostras. Na Figura 38, vista a seguir, está apresentado o dendrograma obtido. A seguinte nomenclatura é utilizada: amostras 1-3 (papel + aguarrás); 4-6 (papel + diesel); as amostras 7-9 (papel + gasolina); 10 e 11 (papel + thinner).

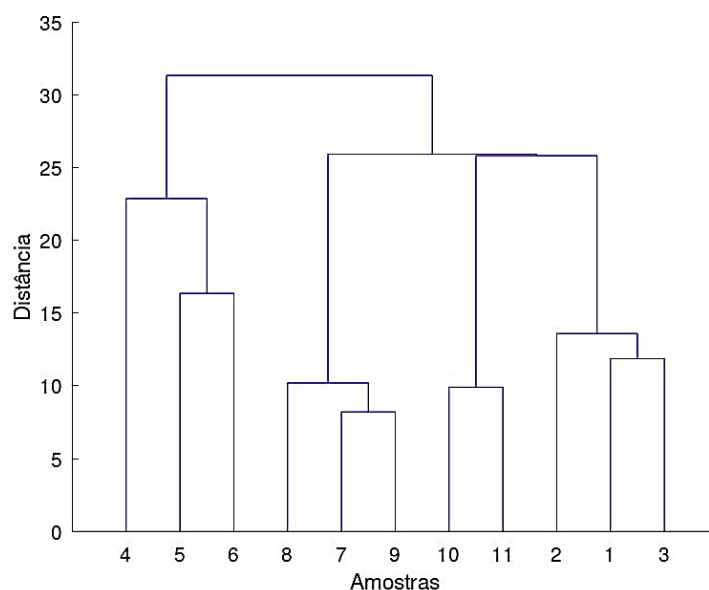


Figura 38: Dendrograma dos resíduos de incêndio com diferentes acelerantes.

Fonte: Próprio autor (2024).

Legenda: Queima com aguarrás (1-3), diesel (4-6), gasolina (7-9) e thinner (10-11).

Em primeiro lugar, percebe-se que os compostos mais próximos em distância euclidiana são as replicatas das queimas, com possibilidade baixa de se confundir com outros acelerantes. Em segundo lugar, as amostras queimadas com thinner, gasolina e aguarrás apresentam similaridade entre si, diferentemente das amostras queimadas com diesel. A análise por HCA, portanto, corrobora as conclusões obtidas a partir da análise por PCA, já que na Figura 37 é possível visualizar o maior distanciamento das amostras de diesel em relação às outras amostras em PC1.

Por outro lado, no trabalho desenvolvido por Aliaño-González (2019)³, foi desenvolvido um método para análise de resíduos de incêndio por headspace-GC/IMS. sendo que IMS é espectrômetro de massas de mobilidade iônica e com uso de seringa para aspiração de 200,0 µL de headspace. Os autores utilizaram adotaram uma nova abordagem, com a escolha do espectro de íons totais (*Total Ion Spectrum* - TIS) fornecido pelo equipamento ao invés do cromatograma de íons totais (*Total Ion Chromatography* - TIC). Os resíduos eram compostos por madeira, cortiça, papel e algodão dopados com etanol, gasolina, diesel por GC/IMS. A fim de classificar as amostras, foi aplicado HCA com uso de distância euclidiana e método de Ward. Assim, os autores observaram uma tendência de classificação de amostras por tipo de acelerante e matrizes usados, sendo que as amostras contendo diesel se distinguiram das amostras de gasolina, formando um grupo a parte. Apesar de ter sido considerado etanol, que não foi utilizado aqui, essa tendência com relação ao diesel também foi observada neste trabalho.

5.7.3. Análise por Correlação de Pearson

Assim como em PCA e HCA, a análise por correlação de Pearson busca avaliar as similaridades entre amostras. Esses valores estão dispostos em forma de mapa de calor apresentado na Figura 39.

Quando os valores do coeficiente de correlação absolutos são superiores a 0,8, pode-se dizer que a correlação entre as amostras é “muito forte”; faixa 0,6-0,8, correlação “forte”; se estiver na faixa 0,4-0,6, pode-se considerar que a correlação é “moderada”; faixa 0,2-0,4, correlação “fraca”; se estiver na faixa 0-0,2, “muito fraca”. A partir disso, a correlação entre as replicatas das queimas com aguarrás é considerada “forte”, assim como ocorre com as replicatas das queimas com diesel. Por outro lado, as replicatas para as queimas com gasolina e thinner apresentam correlação considerada “muito forte”^{66,81}.

Ademais, é possível depreender que é baixa a possibilidade de confundir o tipo de acelerante utilizado em cada queima, pois a correlação entre as amostras varia de “moderada”, como entre as amostras com diesel e aguarrás, passando por uma correlação “fraca”, como na comparação aguarrás-gasolina, diesel-gasolina, diesel-thinner, até a correlação “muito fraca”, como entre as amostras aguarrás-thinner e gasolina-thinner. Apesar dos resultados obtidos com HCA, aqui a correlação de Pearson leva a crer que as amostras de aguarrás são mais similares às amostras de

diesel do que às amostras de gasolina e thinner. Mesmo com divergência, é possível diferenciar o tipo de acelerante utilizado com os tipos de análises.

Na literatura, Baerncopf *et al.* (2011)¹² utilizaram um sistema de extração com carvão ativado e separação por GC/MS para analisar amostras de carpete dopadas com diversos acelerantes (diesel, gasolina, óleo de lâmpada, removedor de adesivos, etc.). Utilizando a técnica de correlação de Pearson, os autores exitosamente diferenciaram cada tipo de amostra, assim como ocorreu neste trabalho, que apresentaram grau fraco de correlação. Somente diesel e combustível de tocha (produto parafínico) apresentaram grau moderado. Para comparação, a correlação média, em módulo, neste trabalho entre gasolina e diesel foi de $0,3251 \pm 0,0328$, enquanto no trabalho de Baerncopf *et al.* foi de 0.2323 ± 0.0287 . Em contraste, a correlação média, em módulo, entre gasolina e thinner foi de $0,1232 \pm 0,0112$, enquanto para os autores foi de 0.4065 ± 0.0163 . Apesar das diferenças, esses valores indicam correlação fraca ou muito fraca nos dois trabalhos.

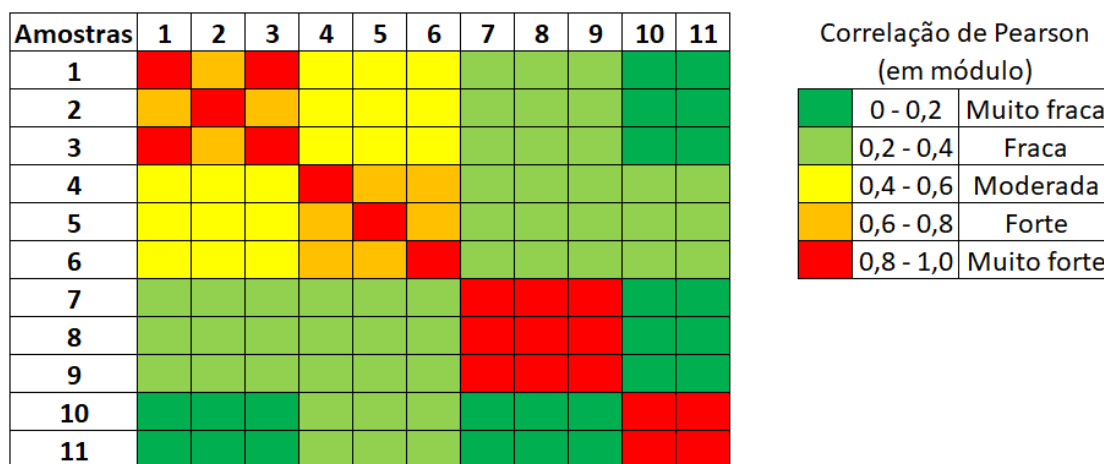


Figura 39: Mapa de calor relativo à correlação de Pearson para resíduos de incêndio.
 Fonte: Próprio autor (2024).
 Legenda: Queima com aguarrás (1-3), diesel (4-6), gasolina (7-9) e thinner (10-11).

5.8. Estruturação

Como foi exposto na introdução, uma das vantagens do uso do GCxGC é a possibilidade de compostos com funções químicas similares ficarem dispostos em posições próximas no diagrama. Dessa forma, os diagramas de contorno obtidos também puderam ser analisados em função dos grupos de compostos. Para efeito de esclarecimento dessa propriedade característica, na Figura 40 está disposto um diagrama esquemático produzido a partir de uma das amostras de queima de papel com diesel (replicata 2), ressaltando apenas alguns grupos característicos, a saber:

alcanos lineares, compostos aromáticos com 1 anel, compostos aromáticos com 2 ou mais anéis, além de ésteres de ácidos graxos, provenientes da adição obrigatória de biodiesel ao diesel comercial.

Como pode ser visto na Figura 40, é possível observar a presença dos alcanos lineares ao longo da primeira dimensão, com tempos de retenção baixos. Isso faz sentido, já que a segunda dimensão separa os compostos por polaridade e os alcanos lineares possuem baixa polaridade, separados majoritariamente por volatilidade (1ª dimensão). Já os compostos aromáticos com 1 anel apresentam tempos de retenção inferiores nas 1ª e 2ª dimensões, já que apresentam baixas volatilidade e polaridade. Já os compostos aromáticos com 2 ou mais anéis estão dispostos em diagonal no diagrama, já que volatilidades variadas (dependerá do tamanho da molécula), além de interagir de forma mais intensa com a fase estacionária da 2ª dimensão, que apresenta maior teor (50%) do ligante fenila. Por fim, os ésteres de ácidos graxos são compostos de cadeia longa, o que lhes confere baixa volatilidade (altos tempos de retenção na 1ª dimensão), mas possuem polaridade superior aos alcanos lineares com números similares de átomos de carbono.

Assim, o efeito de estruturação auxilia na identificação de compostos, principalmente quando não há a presença de detectores que apresentem biblioteca de compostos.

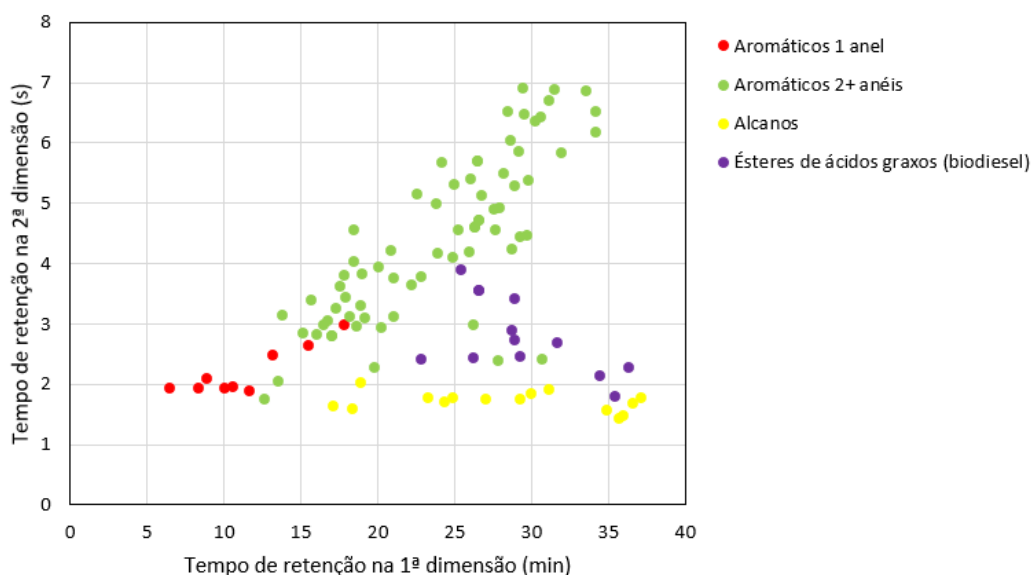


Figura 40: Diagrama de cores adaptado ressaltando alguns grupos de compostos presentes na análise da queima papel + diesel por DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS.

Fonte: Próprio autor (2024).

5.9. Validação do método para DI-SPME-GCxGC/TOFMS/MS

Seguindo o guia da EURACHEM⁴⁹ para validação do método para análise de resíduos de incêndio desenvolvido neste trabalho, estarão expressas a seguir as principais figuras de mérito avaliadas. Aqui foram considerados os alcanos lineares na faixa C14-C18, compostos contidos em destilados de petróleo pesado, tais como diesel e querosene. Por possuírem baixa volatilidade, é mais provável que estejam presentes em resíduos de incêndios em relação a compostos mais voláteis.

5.9.1. Linearidade

Foram coletadas triplicatas em 6 pontos da curva de calibração para cada um dos compostos avaliados. Aqui não foi possível, devido a problemas com as fibras SPME, explorar toda a faixa linear dos compostos, sendo que as faixas apresentadas abaixo provavelmente representam apenas parte da faixa linear de cada composto. Em cada nível, as replicatas foram submetidas ao teste de Grubbs para *outliers* e algumas removidas. Os resultados estão expressos na Tabela 28, a seguir.

Tabela 28: Faixa linear e coeficiente de determinação do método para GCxGC/Q-TOFMS/MS.

Composto	Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação	Coeficiente de determinação (R^2)
Tetradecano (C14)	120,0 – 500,0	$Y = (8,9 \pm 0,9) \times 10^7 X + (9 \pm 3) \times 10^6$	0,9682
Pentadecano (C15)	25,0 – 250,0	$Y = (1,5 \pm 0,1) \times 10^8 X + (1,6 \pm 0,2) \times 10^7$	0,9627
Hexadecano (C16)	10,0 – 500,0	$Y = (8,2 \pm 0,4) \times 10^7 X + (1,3 \pm 0,1) \times 10^7$	0,9905
Heptadecano (C17)	25,0 – 125,0	$Y = (2,3 \pm 0,1) \times 10^8 X + (1 \pm 1) \times 10^6$	0,9949
Octadecano (C18)	10,0 – 80,0	$Y = (5,0 \pm 0,5) \times 10^8 X + (1 \pm 2) \times 10^6$	0,9758

5.9.2. Limites de detecção e quantificação

Baseado em Wenzl *et al*⁸³, optou-se por calcular os limites de detecção e quantificação a partir de curvas de calibração. Assim, a partir dos três primeiros níveis da curva de calibração construiu-se uma nova curva de calibração, obtendo-se assim os valores de LD e LQ, que estão dispostos na Tabela 29, a seguir:

Tabela 29: Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) do método para GCxGC/Q-TOFMS/MS.

Composto	Faixa avaliada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Tetradecano (C14)	50,0 – 400,0	28,3	85,70
Pentadecano (C15)	5,0 – 60,0	2,05	6,22
Hexadecano (C16)	10,0 – 200,0	3,92	11,89
Heptadecano (C17)	5,0 – 60,0	9,34	28,33
Octadecano (C18)	10,0 – 40,0	2,92	8,85

A partir dos dados apresentados acima, comparou-se com o trabalho de Capistran (2024)²¹ em que foi usado o método HS-SPME-*fast*-GC/MS para análise de resíduos de incêndio. A autora avaliou o LOD de compostos aromáticos e alifáticos (decano e tridecano). O decano obteve LOD de 41 ng mL^{-1} , enquanto tridecano foi 110 ng mL^{-1} . Os alcanos avaliados pela autora não foram avaliados aqui, o que poderia ser avaliado no futuro, com potencial que ter LODs menores nesses casos.

Em um trabalho desenvolvido por Torres e Almirall (2022)⁷⁶, foi aplicado um dispositivo de extração de *headspace* dinâmico chamado microextração capilar de voláteis (CMV, em inglês) e análise por GC/MS portátil na análise de resíduos de incêndio. Os autores avaliaram os limites de detecção e quantificação de compostos aromáticos (C1-, C2- e C3-benzenos e metil-naftaleno), além de alcanos lineares na faixa C7-C16, com valores na faixa $2000\text{-}2100 \text{ ng mL}^{-1}$, valores bem superiores àqueles obtidos neste trabalho, já que eles utilizaram 1D-GC.

Com relação à GCxGC, os principais trabalhos na literatura fazem avaliação qualitativa dos métodos desenvolvidos ou aplicação de análises quimiométricas supervisionadas. Ao conhecimento do autor, o único trabalho que se obtém os valores de limite de detecção é Abel e colaboradores (2018)¹, em que os autores avaliaram os limites de detecção de gasolina e diesel em material pirolisado (extrato líquido de madeira, espuma e carpete de nylon), por meio de comparação entre as técnicas GC-TOF, GC/MS, GCxGC-TOF e GCxGC/TOFMS. Os autores obtiveram um LOD em amostras dopadas com diesel de $6,25 \mu\text{L}$, enquanto para os compostos da gasolina, esse valor foi de $0,625 \mu\text{L}$. Os limites de detecção foram 1 ordem de magnitude menores para GCxGC em relação à GC. Isso ilustra a importância do desenvolvimento de métodos que aplicam cromatografia bidimensional às análises de resíduos de incêndio. Essa tendência foi observada com a injeção líquida de gasolina e diesel em

GC/MS e GCxGC/Q-TOFMS/MS, pois a concentração utilizada no primeiro equipamento foi de 10 mg mL⁻¹ e, no segundo equipamento, 1 mg mL⁻¹.

5.9.3. Repetibilidade e precisão intermediária

Avaliaram-se a repetibilidade e a precisão intermediária em níveis intermediários em cada curva de calibração e, sendo assim, 200 µg L⁻¹ (C14), 100 µg L⁻¹ (C15), 200 µg L⁻¹ (C16), 100 µg L⁻¹ (C17), 50 µg L⁻¹ (C18). Esses valores estão dispostos na Tabela 30, visto abaixo.

Tabela 30: Precisão e reprodutibilidade do método para GCxGC/Q-TOFMS/MS.

Composto	Repetibilidade (%)	Precisão intermediária (%)
Tetradecano (C14)	25,4%	18,9%
Pentadecano (C15)	20,8%	16,1%
Hexadecano (C16)	6,8%	12,0%
Heptadecano (C17)	18,1%	20,8%
Octadecano (C18)	17,3%	20,6%

5.9.4. Seletividade

O efeito de matriz aqui foi avaliado a partir de um teste t de *Student* entre as médias de replicatas dos padrões dopados em matriz de papel e em solução em níveis idênticos aos anteriores. Os resultados estão apresentados na Tabela 31, abaixo.

Tabela 31: Seletividade do método para GCxGC/Q-TOFMS/MS.

Composto	t calculado	t tabelado (bicaudal, 95%)
Tetradecano (C14)	3,437	4,303
Pentadecano (C15)	2,089	4,303
Hexadecano (C16)	1,013	12,706
Heptadecano (C17)	4,336	4,303
Octadecano (C18)	3,856	12,706

A partir dos resultados obtidos acima, é possível afirmar que somente o heptadecano apresentou efeito de matriz, pois as médias diferem ao nível de confiança de 95% e, mesmo assim, o t calculado não teve um valor muito superior ao valor t tabelado. Uma possível explicação para esse fato é que o papel é um material pouco poroso, que poderia reter parte dos analitos. Em trabalho futuro, outras matrizes tais como a madeira e polímeros serão avaliadas.

6. CONCLUSÃO

Um dos principais desafios dentro da química forense é a análise de resíduos de incêndio, já que a coleta das amostras ocorre após extensa degradação causada pelas altas temperaturas das chamas, pelos esforços de combate ao incêndio por bombeiros e pela possibilidade de degradação microbiológica. Além disso, a pirólise da matriz coletada pode acrescentar compostos semelhantes àqueles presentes em acelerantes de queima.

Nesse sentido, urge a necessidade de se desenvolver cada vez mais metodologias sensíveis e versáteis para análises laboratoriais. Neste trabalho, foram desenvolvidos métodos com emprego da técnica de microextração em fase sólida e análise por cromatografia gasosa unidimensional. Inicialmente, foram otimizadas as condições para maximização da resolução entre picos de soluções de gasolina e diesel, levando-se em conta a taxa de aquecimento do forno e o fluxo de gás de arraste (hélio). Os modelos obtidos para gasolina e diesel obtiveram bons ajustes e em ambos os casos, a taxa de aquecimento do forno foi a única variável significativa.

Posteriormente, otimizaram-se os parâmetros que influenciam a técnica SPME em modo *headspace* (HS-SPME), mais comumente utilizada na literatura. Com o uso de uma matriz de papel queimada com o auxílio de dois acelerantes de queima (gasolina e diesel), foi realizado um planejamento experimental. Após a análise dos resultados, as temperaturas de extração e dessorção, além da velocidade de agitação do frasco foram os fatores estatisticamente significativos.

A fim de superar um inconveniente relacionado à HS-SPME, de extrair principalmente compostos voláteis, desenvolveu-se uma metodologia para imersão direta da fibra de SPME na solução aquosa, com uso de modificador para facilitar a interação da fibra com o analito. Com o propósito de proteger a fibra SPME e aumentar sua vida útil, foi desenvolvido um dispositivo de teflon para ser utilizado dentro do frasco de extração, que demonstrou ser bastante eficaz na preservação da fibra. Novamente, as condições experimentais foram otimizadas, cujos resultados indicaram que somente o tempo de aquecimento não foi estatisticamente significativo. Além disso, modificador mais adequado foi acetato de etila.

Com a possibilidade de utilização de cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC), mais sensível do que 1D-GC, também se desenvolveu uma metodologia

para análise de resíduos de incêndios. A partir de um planejamento experimental, cujas amostras foram soluções de gasolina e diesel, otimizaram-se as condições para maximização dos compostos no diagrama de cores. Dessa forma, o período de modulação e a temperatura do modulador, além da taxa de aquecimento do forno foram estatisticamente significativos.

Ademais, aproveitaram-se as condições otimizadas obtidas com o método DI-SPME-GC/qMS para avaliação de diferentes acelerantes de queima em GCxGC. As amostras testadas foram obtidas a partir da queima de papel com gasolina, diesel, thinner e aguarrás e, com os resultados obtidos, aplicou-se ferramentas quimiométricas para identificar possíveis compostos marcadores de queima com cada acelerante. Diante desse cenário, compostos aromáticos contendo um anel são marcadores de queima com a aguarrás; compostos aromáticos contendo dois anéis são compostos marcadores para queima com gasolina; para o diesel, compostos aromáticos policíclicos; para o thinner, compostos oxigenados. Por fim, avaliaram-se as principais figuras de mérito do método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS.

O método desenvolvido neste trabalho apresenta elevada sensibilidade, boa precisão e baixos limites de detecção e quantificação. Além de estar em consonância com os princípios da química verde, tem potencial de automação e miniaturização. Os resultados deste trabalho podem contribuir de maneira significativa para tornar a análise de resíduos de incêndio uma tarefa menos empírica. A utilização de técnicas cromatográficas avançadas como a GCxGC permite extrair grande quantidade de informação de matrizes complexas, o que possibilita propor modelos melhores e mais bem ajustados para identificação das causas de incêndio.

REFERÊNCIAS

1. ABEL, R. J.; ZADORA, G.; SANDERCOCK, P. M. L.; HARYNUK, J. J. Modern instrumental limits of identification of ignitable liquids in forensic fire debris analysis. **Separations**, v.5, n.58, 2018. DOI: 10.3390/separations5040058.
2. ALDRICH, A. *et al.* Screening carpet substrate interferences in arson identification by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. **Separations**, v. 7, n. 63, 2020. DOI: 10.3390/separations7040063.
3. ALIAÑO-GONZÁLEZ, M.J.; FERRERO-GONZÁLEZ, M.; BARBERO, G.F.; PALMA, G. Novel method based on ion mobility spectrometry sum spectrum for the characterization of ignitable liquids in fire debris. **Talanta**, v. 199, p. 189-194, 2019. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.02.063.
4. ALMIRALL, J.R.; BRUNA, J.; FURTON, K.G. The recovery of accelerants in aqueous samples from fire debris using solid-phase microextraction (SPME). **Sci. Justice**, v. 36, n. 4, 1996. DOI: 10.1016/S1355-0306(96)72615-1.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard practice for sampling of headspace vapors from fire debris samples. **ASTM E1388-12**. West Conshohocken, PA, USA, 2012.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard practice for separation and concentration of ignitable liquid residues from fire debris samples by passive headspace concentration with solid phase microextraction. **ASTM E2154-15a**. West Conshohocken, PA, USA, 2015.
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard practice for separation of ignitable liquid residues from fire debris samples by dynamic headspace concentration. **ASTM E1413-13**. West Conshohocken, PA, USA, 2013.
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard practice for separation of ignitable liquid residues from fire debris samples by passive headspace concentration with activated charcoal. **ASTM E1412-16**. West Conshohocken, PA, USA, 2016.
9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard practice for separation of ignitable liquid residues from fire debris samples by solvent extraction. **ASTM E1386-15**. West Conshohocken, PA, USA, 2015.
10. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Ignitable Liquid Residues in Extracts from Fire Debris Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. **ASTM E1618-14**. West Conshohocken, PA, USA, 2014.
11. AQEL, A. *et al.* Determination of gasoline and diesel residues on wool, silk, polyester and cotton materials by SPME–GC–MS. **J. Anal. Chem.**, v.71, n.7, 2016. DOI: 10.1134/S1061934816070029.

12. BAERNCOFF, J.M.; MCGRUFFIN, V.L.; SMITH, R.W. Association of ignitable liquid residues to neat ignitable liquids in the presence of matrix interferences using chemometric procedures. **J. Forensic Sci.**, v.56, n.1, 2011. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2010.01563.x.
13. BEEBE, K.R.; PELL, R.J.; SEASHOLTZ, M.B. **Chemometrics: a practical guide**. New York: John Wiley & Sons, 1998. 360p.
14. BEENS, J. *et al.* Simple, non-moving modulation interface for comprehensive two-dimensional gas chromatography. **J. Chromatogr. A.**, v. 919, n. 1, p. 127-132, 2001. DOI: 10.1016/S0021-9673(01)00785-3.
15. BIANCHIN, J. N. *et al.* Simultaneous determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water samples using a new sampling strategy combining different extraction modes and temperatures in a single extraction solid-phase microextraction-gas chromatography–mass spectrometry procedure. **J. Chromatogr. A**, v. 1233, p. 22-29, 2012. DOI: 10.1016/j.chroma.2012.02.022.
16. BOEGELSACK, N. *et al.* Cross-contamination of ignitable liquid residues on wildfire debris—effects of packaging and storage on detection and characterization. **Separations**, v. 11, n. 58, 2024. DOI: 10.3390/separations11020058.
17. BOEGELSACK, N. *et al.* Method development for optimizing analysis of ignitable liquid residues using flow-modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography. **J. Chromatogr. A**, v. 1656, n. 462495, 2021. DOI: 10.1016/j.chroma.2021.462495.
18. BOGDAL, C. *et al.* Recognition of gasoline in fire debris using machine learning: part I, application of random forest, gradient boosting, support vector machine, and naïve bayes. **Forensic Sci. Int.**, v.331, n.111146, 2022. DOI: 10.1016/j.forsciint.2021.111146.
19. BRASIL. Decreto-Lei 2.848, de 07 de dezembro de 1940. Código Penal. **Diário Oficial da União**, Rio de Janeiro, 31 dez. 1940.
20. CAMENZULI, M.; SCHOENMAKERS, P. A new measure of orthogonality for multi-dimensional chromatography. **Anal. Chim. Acta**, v.838, p.93-101, 2014. DOI: 10.1016/j.aca.2014.05.048.
21. CAPISTRAN, B. A. Implementation of SPME and rapid GC–MS as a screening approach for forensic fire debris applications. **Forensic Chemistry**, v.38, n.100562, 2024. DOI: 10.1016/j.forc.2024.100562.
22. CAPISTRAN, B. A.; SISCO, E. Rapid GC–MS as a screening tool for forensic fire debris analysis. **Forensic Chemistry**, v.30, n.100435, 2022. DOI: 10.1016/j.forc.2022.100435.

23. CASTIBLANCO, J.E.B. *et al.* Classification of produced water samples using class-oriented chemometrics and comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to mass spectrometry. **Talanta**, v. 268, n. 125343, 2024. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.02.063.
24. DALLUGE, J.; BEENS, J.; BRINKMAN, U.A.T. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool. **J. Chromatogr. A**, v. 1000, p. 69-108, 2003. DOI: 10.1016/S0021-9673(03)00242-5.
25. DEHAAN, J.D.; ICOVE, D.J. **Kirk's fire investigation**. 7. ed. New Jersey: Pearson, 2012. 816p.
26. DOS SANTOS, R. R. **Desenvolvimento de métodos para análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados nitrados e oxigenados em alimentos e ar atmosférico**. 2020. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.
27. FALATOVÁ, B. *et al.* Discrimination of ignitable liquid residues in burned petroleum-derived substrates by using HS-MS eNose and chemometrics. **Sensors**, v. 21, n. 801, 2021.
28. FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS – FAO. **The state of the world's forests 2020: forests, biodiversity and people**. Roma, Itália, 2020. DOI: 10.4060/ca8642en.
29. FERREIRA, M.M.C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. 1. ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2015. 496p.
30. FETTIG, I. *et al.* Evaluation of a headspace solid-phase microextraction method for the analysis of ignitable liquids in fire debris. **J. Forensic Sci.**, v.59, n.3, 2014. DOI: 10.1111/1556-4029.12342.
31. FLUMIGNAN, D.L. *et al.* Development, optimization and validation of gas chromatographic fingerprinting of Brazilian commercial gasoline for quality control. **J. Chromatogr. A**, v. 1202, p. 181-188, 2008. DOI: 10.1016/j.chroma.2008.06.040.
32. GARRIDO, B.A. Mais de 80% dos focos de calor em SP ocorreram em áreas agropecuárias. **IPAM**, 27 ago. 2024. Disponível em: <<https://ipam.org.br/focos-de-calor-sp/>>. Acesso em: 11 set. 2024.
33. GIDDINGS, J.C. Two-dimensional separations: concept and promise. **Anal. Chem.**, v. 56, n. 12, out. 1984. DOI: 10.1021/ac00276a003.
34. GILAR, M. *et al.* Orthogonality of separation in two-dimensional liquid chromatography. **Anal. Chem.**, v. 77, p. 6426-6434, 2005. DOI: 10.1021/ac050923i.

35. GRAFIT, A. *et al.* Development of a Solid-phase microextraction (SPME) Fiber protector and its application in flammable liquid residues analysis. **Forensic Sci. Int.**, v. 292, p. 138-147, 2018. DOI: 10.1016/j.forsciint.2018.09.004.
36. GROMSKI, P.S. *et al.* Influence of missing values substitutes on multivariate analysis of metabolomics data. **Metabolites**, v.4, p.433-452, 2014. DOI: 10.3390/metabo4020433.
37. HARRIS, D.C. **Análise química quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 920 p.
38. INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS. **Monitoramento dos Focos Ativos por Países**. Disponível em: <<https://terrabrasilis.dpi.inpe.br/queimadas/portal/>>. Acesso em: 19 out. 2024.
39. INSTITUTO SPRINKLER BRASIL. Estatísticas. Disponível em: <<https://sprinklerbrasil.org.br/instituto-sprinkler-brasil/estatisticas/>>. Acesso em: 01 set. 2024.
40. JIANG, R.; PAWLISZYN, J. Thin-film microextraction offers another geometry for solid-phase microextraction. **TrAC, Trends Anal. Chem.**, v. 39, p. 245–253, out. 2012. DOI: 10.1016/j.trac.2012.07.005.
41. JIN, J. *et al.* Influence of thermal environment in fire on the identification of gasoline combustion residues. **Forensic Sci. Int.**, v. 315, n. 110430, 2020. DOI: 10.1016/j.forsciint.2020.110430.
42. KATES, L.N.; RICHARDS, P.I.; SANDAU, C.D. The application of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the analysis of wildfire debris for ignitable liquid residue. **Forensic Sci. Int.**, v.310, n.110256, 2020. DOI: 10.1016/j.forsciint.2020.110256.
43. KRUGER, S. *et al.* Experimental studies on the effect of fire accelerants during living room fires and detection of ignitable liquids in fire debris. **Fire Mater.**, v.9, n.7, p. 636-646, 2014. DOI: 10.1002/fam.2263.
44. LEDFORD, E.B.; BILLESBACH, C. Jet-cooled thermal modulator for comprehensive multidimensional gas chromatography. **J. High Resol. Chromatogr.**, v. 23, p. 202-204, 2000.
45. LIQIU, F. *et al.* Influence of chemical structure of SBr on the interference to gasoline. **Fire Saf. J.**, v. 142, n. 104026, 2024. DOI: 10.1016/j.firesaf.2023.104026.
46. LIU, Z.; JR, D.G.P. Geometric approach to factor analysis for the estimation of orthogonality and practical peak capacity in comprehensive two-dimensional separations. **Anal. Chem.**, v. 67, p. 3840-3845, 1995.

47. LIU, Z.; PHILLIPS, J.B. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface. **J. Chromatogr. Sci.**, v. 29, n. 6, p. 227-231, jun. 1991. DOI: 10.1093/chromsci/29.6.227.
48. LOPATKA, M. *et al.* Local Ion Signatures (LIS) for the examination of comprehensive two-dimensional gas chromatography applied to fire debris analysis. **Forensic Chemistry**, v.3, p.1-13, 2017. DOI: 10.1016/j.forc.2016.10.003.
49. MAGNUSSON, B., ÖRNEMARK, U. Eurachem Guide: the fitness for purpose of analytical methods – a laboratory guide to method validation and related topics. **EURACHEM**: 2ed, v.379, 2014. DOI: 10.1016/S0014-2999(99)00500-2.
50. PROJETO MAPBIOMAS. **Mapeamento das áreas queimadas no Brasil entre 1985 a 2023 - coleção 3**. Disponível em: <<https://plataforma.brasil.mapbiomas.org/hotsite-fogo>>. Acesso em: 19 out. 2024.
51. MARTÍN-ALBERCA, C. *et al.* Acid alteration of several ignitable liquids of potential use in arsons. **Sci. Justice**, v. 58, p. 7-16, 2018. DOI: 10.1016/j.scijus.2017.09.004.
52. MARTÍN-ALBERCA, C.; GARCÍA-RUIZ, C.; DELÉMONT, O. Study of chemical modifications in acidified ignitable liquids analysed by GC–MS. **Sci. Justice**, v. 55, p. 446-455, 2015. DOI: 10.1016/j.scijus.2015.06.006.
53. MENEZES, H.C. CARDEAL, Z.L. Desenvolvimento de um novo sistema de microextração em fase sólida com fibra resfriada. **Chromatographica**, v.5, n.4, 2013.
54. MISOLAS, A.A.; FERREIRO-GONZÁLEZ, M.; PALMA, M. Optimization of a carbon adsorption/HS-GC–MS method for ignitable liquids classification from fire debris. **Microchem. J.**, v. 200, n. 110302, 2024. DOI: 10.1016/j.microc.2024.110302.
55. MONDELO, L. (org). **Comprehensive chromatography in combination with mass spectrometry**. 1 ed. New Jersey: John Wiley, 2011. 496p.
56. MORAES, M.S.A. *et al.* Uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) para caracterização de misturas biodiesel/diesel: aplicação ao biodiesel de sebo bovino. **Quim. Nova**, v. 34, n. 7, p.1188-1192, 2011. DOI: 10.1590/S0100-40422011000700016.
57. MÜHLEN, C.V. *et al.* Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC). **Quim. Nova**, v. 29, n. 4, p. 765-775, 2006. DOI: 10.1590/S0100-40422006000400025.
58. MÜHLEN, C.V.; ZINI, C.A.; CAMARÃO, E.B. Nomenclatura na língua portuguesa em cromatografia multidimensional abrangente. **Quim. Nova**, v. 30, n. 3, p. 682-687, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000300030.

59. NETO, B.B. *et al.* **Como fazer experimentos**. 4. ed. Porto Alegre: Brookman, 2010.
60. NIELSEN, J.B. **Glowing Embers**. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Embers_01.JPG>. Acesso em: 1 set. 2024.
61. NIZIO, K.D.; COCHRAN, J.W.; FORBES, S.L. Achieving a near-theoretical maximum in peak capacity gain for the forensic analysis of ignitable liquids using GC×GC-TOFMS. **Separations**, v.3, n.26, 2016. DOI: 10.3390/separations3030026.
62. NIZIO, K.D.; FORBES, S.L. Developing a method for the collection and analysis of burnt remains for the detection and identification of ignitable liquid residues using body bags, dynamic headspace sampling, and TD-GC×GC-TOFMS. **Separations**, v.5, n.43, 2018. DOI: 10.3390/separations5030046.
63. NOWIK, W. *et al.* Assessment of two-dimensional separative systems using nearest neighbor distances approach. part 1: orthogonality aspects. **Anal. Chem.**, v. 85, p. 9449-9458, 2013. DOI: 10.1021/ac4012705.
64. PASTERNAK, Z. *et al.* Automatic detection and classification of ignitable liquids from GC–MS data of casework samples in forensic fire-debris analysis. **Forensic Chemistry**, v.29, n.100419, 2022. DOI: 10.1016/j.forc.2022.100419.
65. PENA-PEREIRA, F.; WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M. AGREE - analytical greenness metric approach and software. **Anal. Chem.**, v. 92, 2020, p. 10076-10082. DOI: 10.1021/acs.analchem.0c01887.
66. PRATHER, K.R. *et al.* Effect of substrate interferences from high-density polyethylene on association of simulated ignitable liquid residues with the corresponding liquid. **J. Forensic Sci.**, v. 59, n. 1, jan. 2014. DOI: 10.1111/1556-4029.12305.
67. RAVVE, A. **Principles of Polymer Chemistry**. 3 ed. Nova York: Springer, 2012.
68. ROBERSON, Z. R.; GOODPASTER, J. V. Preparation and characterization of micro-bore wall-coated open-tubular capillaries with low phase ratios for fast-gas chromatography–mass spectrometry: Application to ignitable liquids and fire debris. **Sci. Justice**, v. 59, p. 630-634, 2019. DOI: 10.1016/j.scijus.2019.06.009.
69. SAMPAT, A.A.S. *et al.* Detection and Characterization of Ignitable Liquid Residues in Forensic Fire Debris Samples by Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography. **Separations**, v.5, n.43, 2018. DOI: 10.3390/separations5030043.
70. SAMPAT, A.A.S. *et al.* Forensic potential of comprehensive two-dimensional gas chromatography. **TrAC, Trends Anal. Chem.**, v. 80, p. 345-363, 2016. DOI: 10.1016/j.trac.2015.10.011.

71. SEITO, A.I. *et al.* **A segurança contra incêndio no Brasil**. 1. ed. São Paulo: Projeto Editora, 2008. 496p.
72. SERESHTI, H. *et al.* Nanosorbent-based solid phase microextraction techniques for the monitoring of emerging organic contaminants in water and wastewater samples. **Microchim. Acta.**, v. 187, n. 541, 2020. DOI: 10.1007/s00604-020-04527-w.
73. SNOW, N. H. **Basic multidimensional gas chromatography**. 12 ed. Londres: Elsevier, ISSN: 1877-1718, 2020.
74. STAUFFER, E.; DOLAN, J.A.; NEWMAN, R. **Fire debris analysis**. 1. ed. Academic Press, 2008. 634 p.
75. SWIERCZYNSKI, M.J. *et al.* Detection of Gasoline Residues Present in Household Materials via Headspace-Solid Phase Microextraction and Gas Chromatography–Mass Spectrometry. **J. Anal. Chem.**, v.75, n.1, p.44-55, 2020. DOI: 10.1134/S1061934820010153.
76. TORRES, M.N.; ALMIRALL, J.R. Evaluation of capillary microextraction of volatiles (CMV) coupled to a person-portable gas chromatograph mass spectrometer (GC–MS) for the analysis of gasoline residues. **Forensic Chemistry**, v.27, n.100397, 2022. DOI: 10.1016/j.forc.2021.100397.
77. TURNER, D.A. *et al.* Microbial degradation of gasoline in soil: comparison by soil type. **J. Bioremed. Biodeg.**, v. 5, n. 2, abr. 2014. DOI: 10.4172/2155-6199.1000216.
78. TURNER, D.A. *et al.* Microbial degradation of gasoline in soil: Effect of season of sampling. **Forensic Sci. Int.**, v. 251, p. 69-76, 2015. DOI: 10.1016/j.forsciint.2015.03.013.
79. TURNER, D.A.; GOODPASTER, J.V. Preserving ignitable liquid residues on soil using Triclosan as an anti-microbial agent. **Forensic Sci. Int.**, v. 239, p. 86-91, 2014. DOI: 10.1016/j.forsciint.2014.03.011.
80. TURNER, D.A.; GOODPASTER, J.V. The Effect of Microbial Degradation on the Chromatographic Profiles of Tiki Torch Fuel, Lamp Oil, and Turpentine. **J. Forensic Sci.**, v. 56, n. 4, jul. 2011. DOI: 10.1111/j.1556-4029.2011.01749.x.
81. WALPOLE, R.E. *et al.* **Probability & Statistics for Engineers & Scientists**. 9 ed. Boston: Pearson, 2012.
82. WATSON, N.E.; DAVIS, J.M.; SYNOVEC, R.E. Observations on “orthogonality” in comprehensive two-dimensional separations. **Anal. Chem.**, v. 79, p. 7924-7927, 2007. DOI: 10.1021/ac0710578.

83. WENZL, T., *et al.* Guidance document on the estimation of LOD and LOQ for measurements in the field of contaminants in feed and food. **Publications Office of the European Union**: Luxemburgo, 2016, ISBN 978-92-79-61768-3. DOI: 10.2787/8931.
84. WHITEHEAD, F. A.; WILLIAMS, M. R.; SIGMAN, M. E. Decision theory and linear sequential unmasking in forensic fire debris analysis: a proposed workflow. **Forensic Chemistry**, v. 29, n. 100426, 2022.
85. ZINI, C.A. Cromatografia gasosa bidimensional. **Scientia Chromatographica**, São Carlos, v. 1, n. 1, p.31-49, 2009.

APÊNDICE A – Avaliação estatística dos resultados e cromatogramas

A.1. Modelo CCD para gasolina

Tabela 32: Análise de resíduos para o modelo CCD-Gasolina com $\alpha = 5\%$, $n = 11$, $\beta_n = 5^*$.

Testes	Resultado	Comentários
Normalidade (Anderson-Darling)	0,186	Os resíduos seguem a distribuição normal;
Outlier (Teste de Grubbs)	1,67	Não há outliers;
Intervalo de confiança para média ($H_0 = 0$)	-0,011001 – +0,011001	O intervalo de confiança contém o valor 0;
Autocorrelação	1,66038	Correlação positiva: Teste inconclusivo. Correlação negativa: Não há

* Número de parâmetros do modelo.

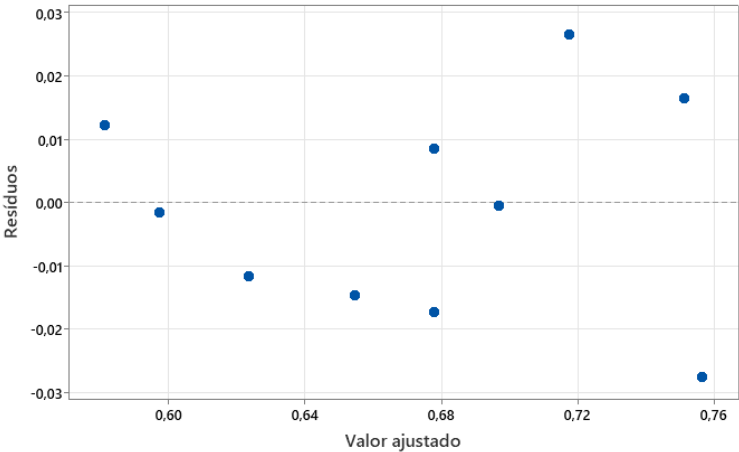


Figura 41: Gráfico resíduos x valor ajustado (calculado) do modelo CCD-Gasolina.
Fonte: Próprio autor (2024).

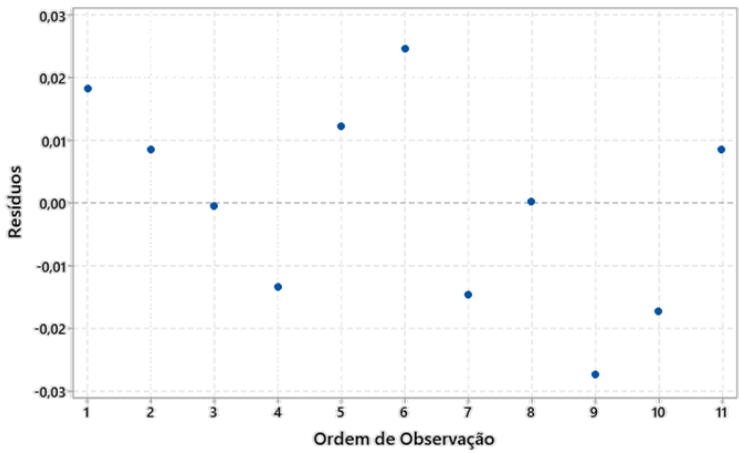


Figura 42: Gráfico resíduos x ordem de observação do modelo CCD-Gasolina.
Fonte: Próprio autor (2024).

A.2. Modelo CCD para o diesel

Tabela 33: Análise de resíduos para o modelo CCD-Diesel com $\alpha = 5\%$ $n = 11$, $\beta_n = 5^*$.

Testes	Valor	Comentários
Normalidade (Anderson-Darling)	0,308	Os resíduos seguem a distribuição normal;
Outlier (Teste de Grubbs)	1,46	Não há outliers;
Intervalo de confiança para média ($H_0 = 0$)	-0,006448 – +0,006448	O intervalo de confiança contém o valor 0;
Autocorrelação	1,13921	Correlação positiva: Teste inconclusivo; Correlação negativa: Não há.

*Número de parâmetros do modelo.

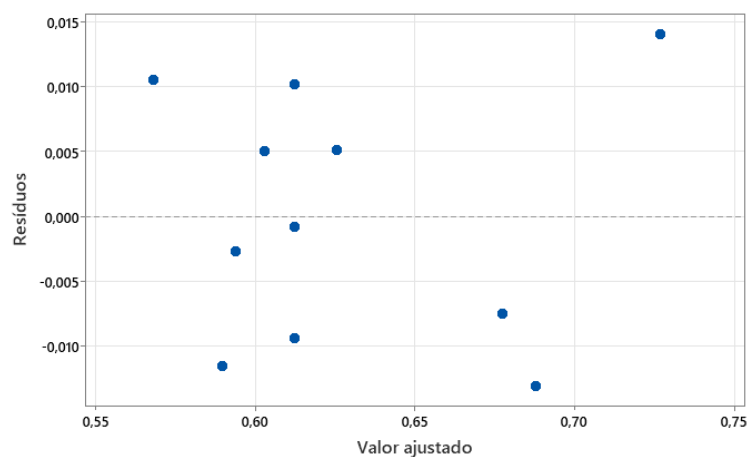


Figura 43: Gráfico resíduos x valor ajustado (calculado) do modelo CCD-Diesel.
Fonte: Próprio autor (2024).

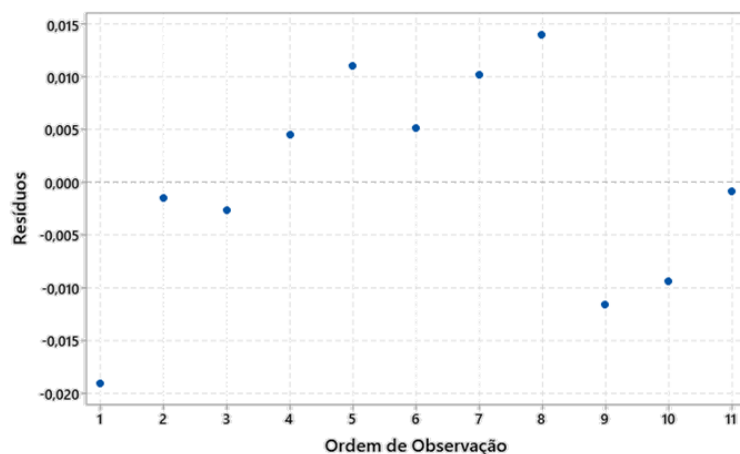


Figura 44: Gráfico resíduos x ordem de observação do modelo CCD-Diesel.
Fonte: Próprio autor (2024).

A.3. Cromatogramas obtidos por DI-SPME

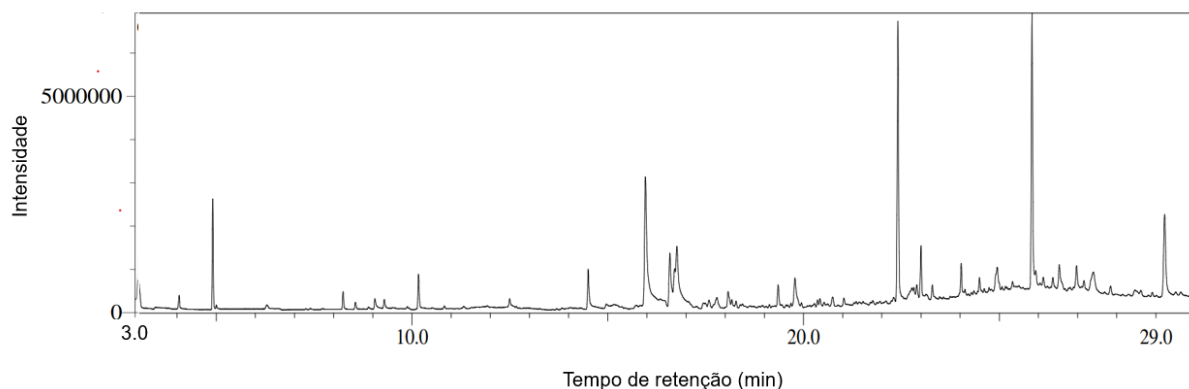


Figura 45: Cromatograma *full scan* referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 1.
Fonte: Próprio autor (2024).

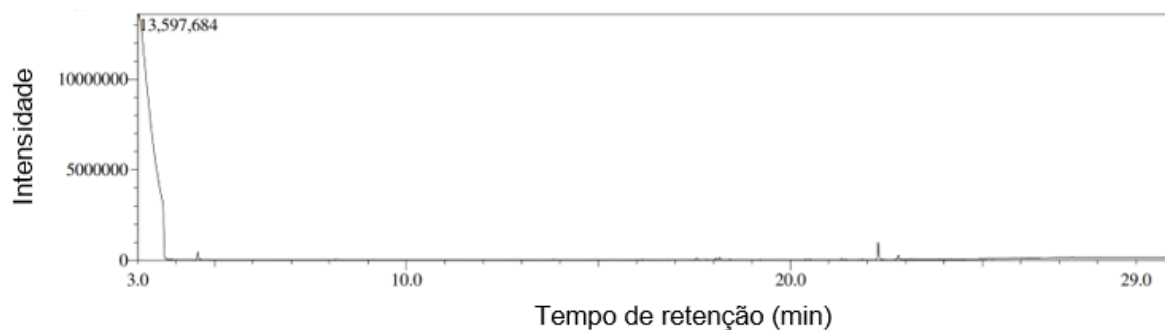


Figura 46: Cromatograma *full scan* referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 2.
Fonte: Próprio autor (2024).

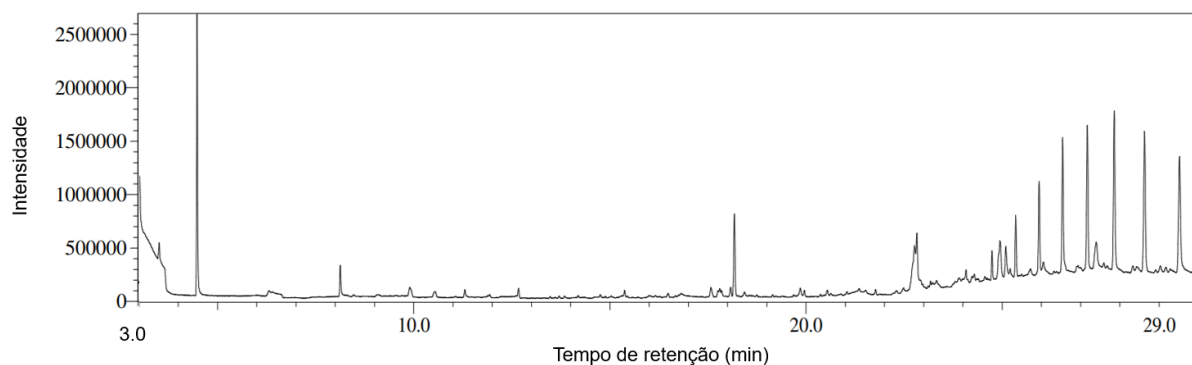


Figura 47: Cromatograma *full scan* referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 3.
Fonte: Próprio autor (2024).

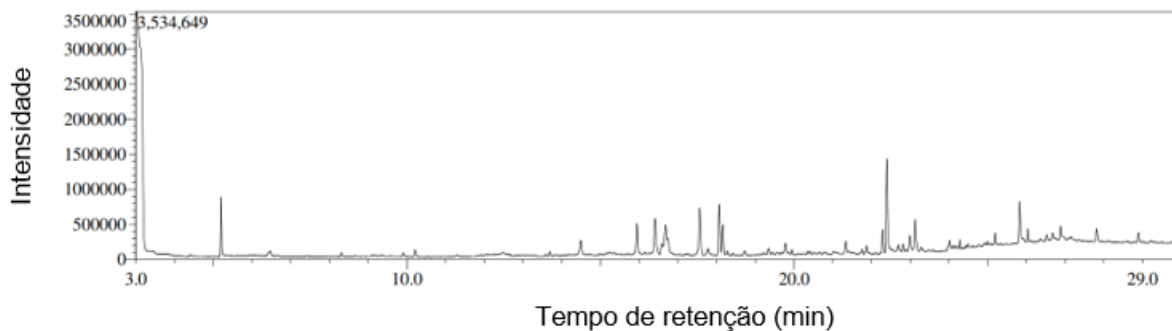


Figura 48: Cromatograma *full scan* referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 4.
Fonte: Próprio autor (2024).

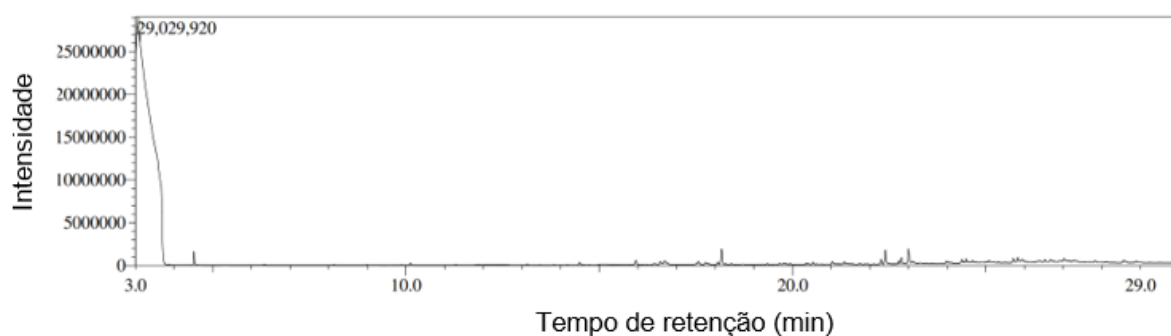


Figura 49: Cromatograma *full scan* referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 5.
Fonte: Próprio autor (2024).

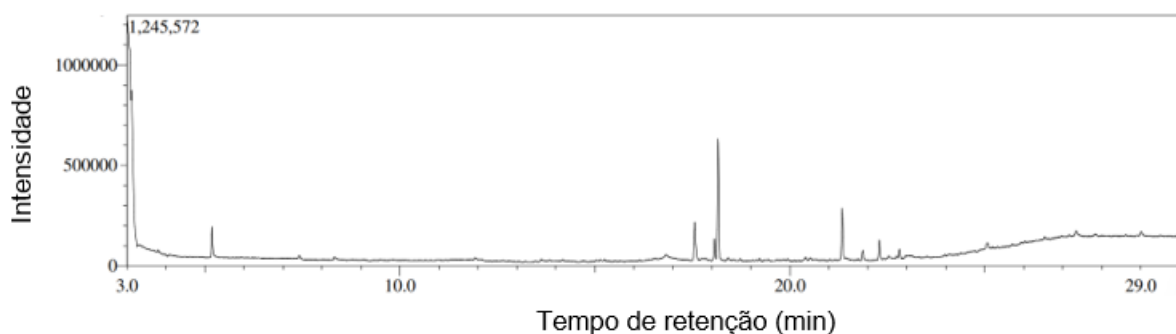


Figura 50: Cromatograma *full scan* referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 6.
Fonte: Próprio autor (2024).

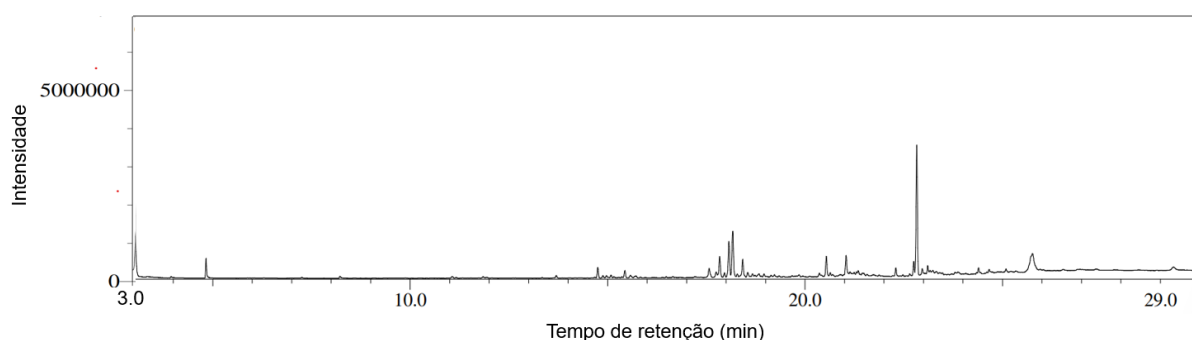


Figura 51: Cromatograma *full scan* referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 7.
Fonte: Próprio autor (2024).

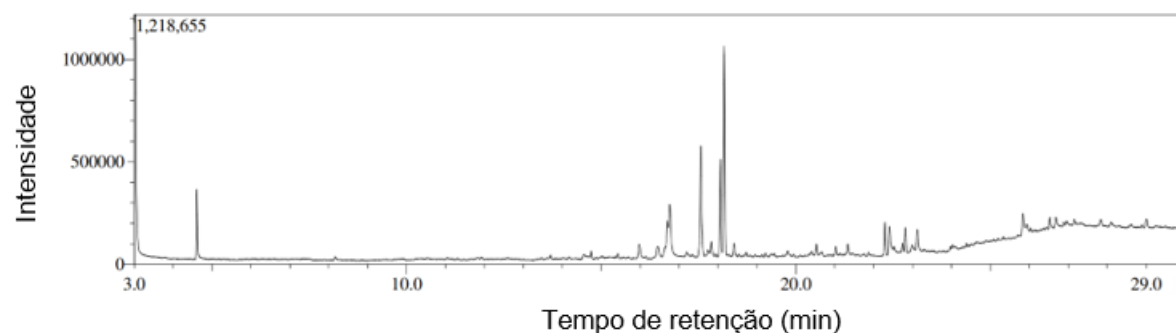


Figura 52: Cromatograma *full scan* referente ao método DI-SPME-GC/qMS - ensaio 9.
Fonte: Próprio autor (2024).

A.4. Diagramas de cores obtidos para injeção DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS

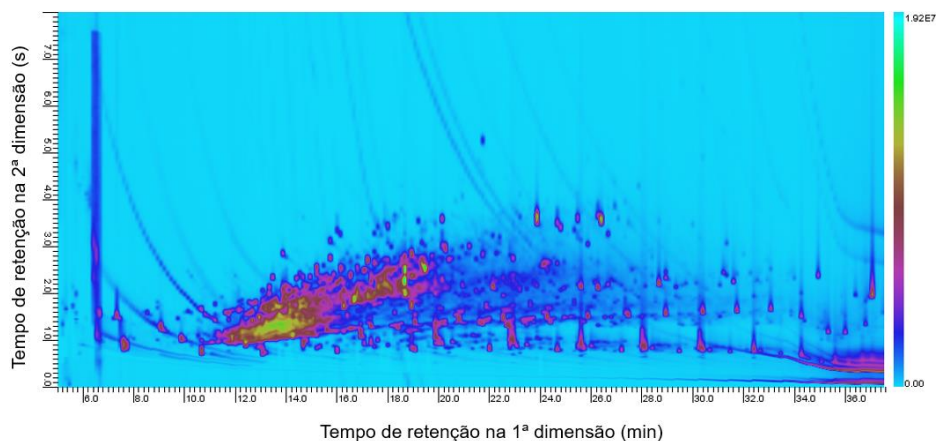


Figura 53: Diagrama de cores *full scan* referente à queima papel + aguarrás em DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 1.
Fonte: Próprio autor (2024).

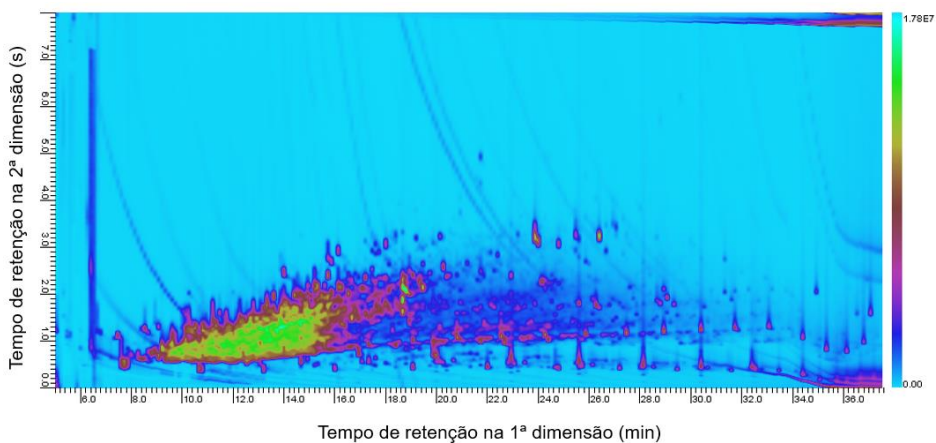


Figura 54: Diagrama de cores *full scan* referente à queima papel + aguarrás no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 2.
Fonte: Próprio autor (2024).

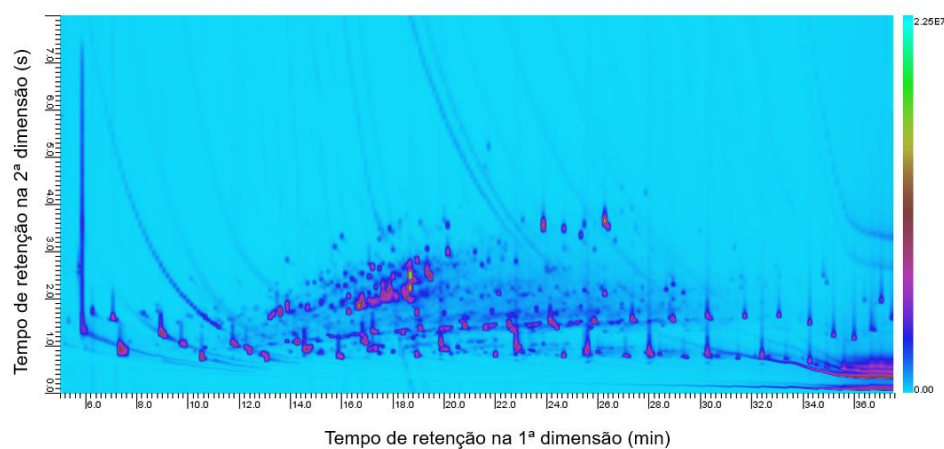


Figura 55: Diagrama de cores *full scan* referente à queima papel + aguarrás no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 3.
Fonte: Próprio autor (2024).

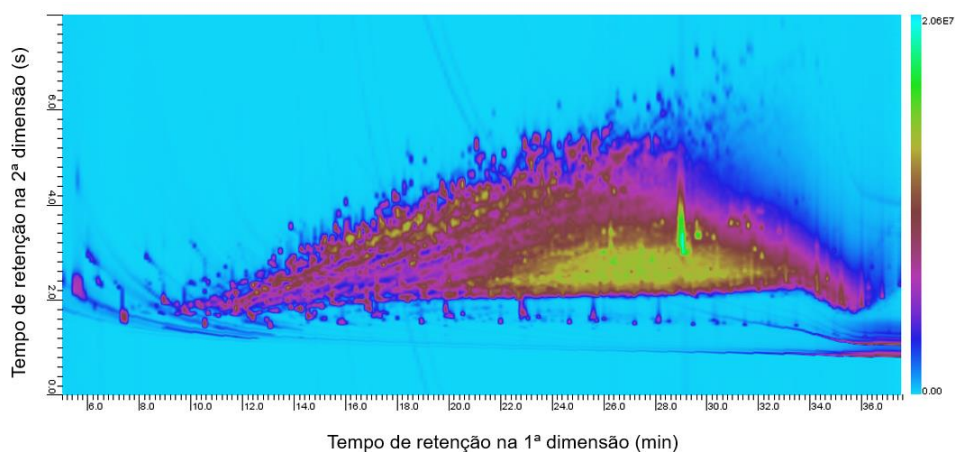


Figura 56: Diagrama de cores *full scan* referente à queima papel + diesel no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 1.
Fonte: Próprio autor (2024).

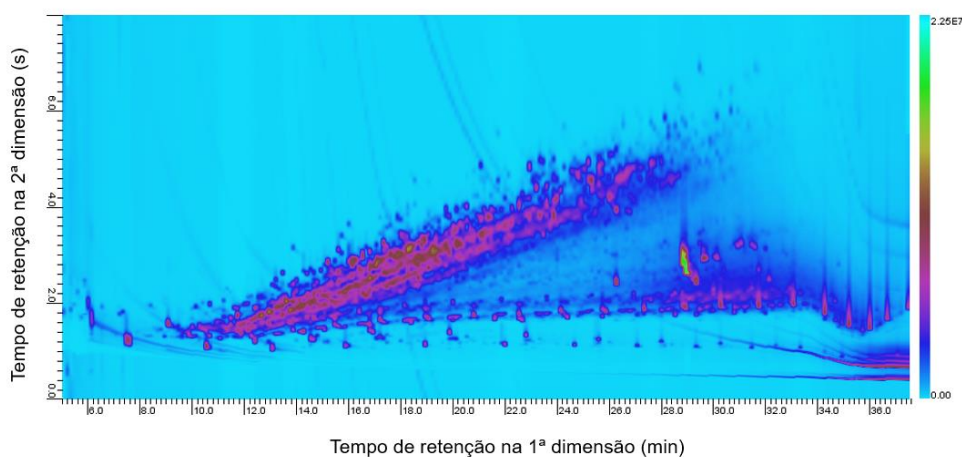


Figura 57: Diagrama de cores *full scan* referente à queima papel + diesel no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 2.
Fonte: Próprio autor (2024).

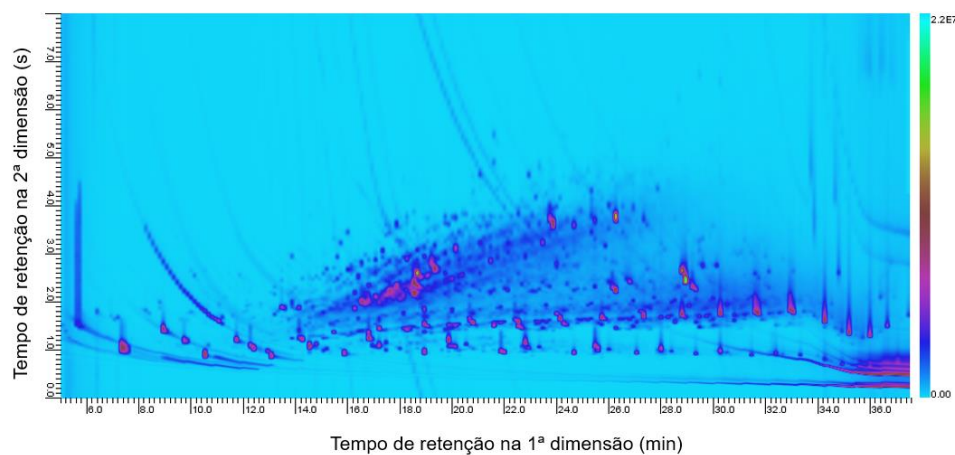


Figura 58: Diagrama de cores *full scan* referente à queima papel + diesel no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 3.
Fonte: Próprio autor (2024).

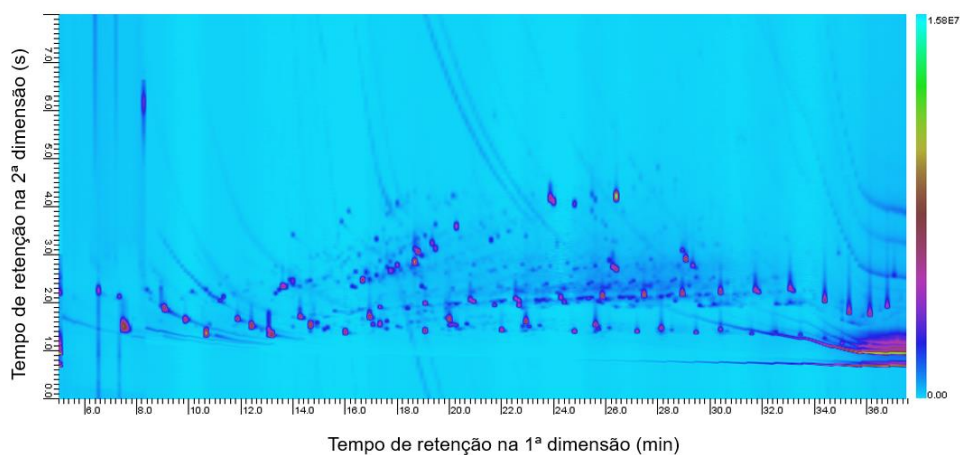


Figura 59: Diagrama de cores *full scan* referente à queima papel + gasolina no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 1.
Fonte: Próprio autor (2024).

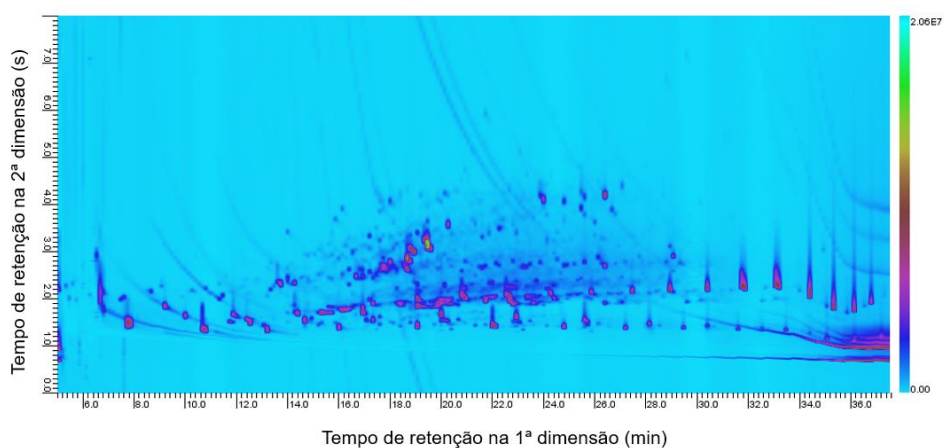


Figura 60: Diagrama de cores *full scan* referente à queima papel + gasolina no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 2.
Fonte: Próprio autor (2024).

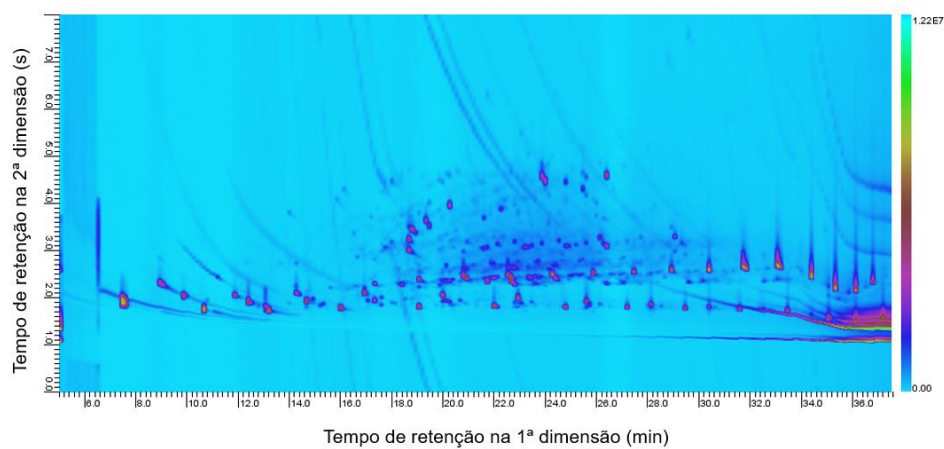


Figura 61: Diagrama de cores *full scan* referente à queima papel + gasolina no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 3.
Fonte: Próprio autor (2024).

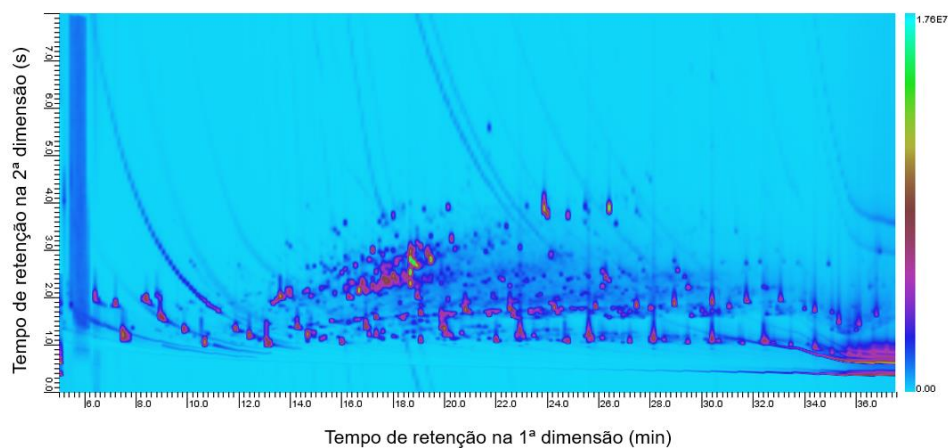


Figura 62: Diagrama de cores *full scan* referente à queima papel + thinner no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 1.
Fonte: Próprio autor (2024).

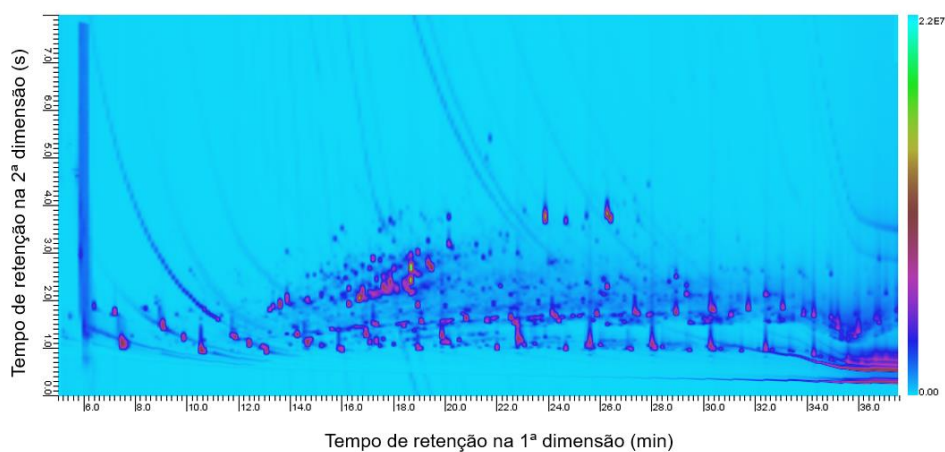


Figura 63: Diagrama de cores *full scan* referente à queima papel + thinner no método DI-SPME-GCxGC/Q-TOFMS/MS - ensaio 2.
Fonte: Próprio autor (2024).